

**„PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DES
VIBRATIONSTUNNELEFFEKTES BEI DER
INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFFWANDERUNG
IN TETRAARYLPORPHINEN“**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Jürgen Hennig
aus Stuttgart

1980

**„PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DES
VIBRATIONSTUNNELEFFEKTES BEI DER
INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFFWANDERUNG
IN TETRAARYLPORPHINEN“**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Jürgen Hennig
aus Stuttgart

1980

Dekan :	Prof.Dr.G.Wegner
Leiter der Arbeit :	Prof.Dr.H.W.Zimmermann
Referent :	Prof.Dr.H.W.Zimmermann
Korreferent :	Prof.Dr.T.Ackermann

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses :



Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht :

"Kinetic Study of Hydrogen Tunnelling in Meso-Tetraphenylporphin by Nuclear Magnetic Resonance Lineshape Analysis and Selective T_1 -Relaxation Time Measurements"

J.Hennig,H.H.Limbach,J.Chem.Soc.Faraday II,75,752(1979)

"Quasiclassical calculations of one-dimensional potential parameters of the hydrogen migration in meso-tetraphenylporphine from experimental tunnel rates"

H.H.Limbach,J.Hennig,J.Chem.Phys.71(7),3120(1979)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1977 bis Mai 1980 unter der Leitung von Prof.Dr.H.W.Zimmermann am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Freiburg i.Br. durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof.Dr.H.W.Zimmermann für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Meinem Betreuer,Dr.H.H.Limbach,danke ich für die tatkräftige, hilfreiche und freundliche Unterstützung, die diese Arbeit erst möglich gemacht hat.

Herrn Dipl.Chem.J.Stulz danke ich für die geduldige Hilfe bei der Aufnahme der IR-Spektren.

Besonderer Dank gebührt Herrn Glasbläsermeister H.Böhler für die Anfertigung der bei dieser Arbeit verwendeten Glasapparaturen sowie Herrn H.Geiger für die Durchführung zeichnerischer und photographischer Arbeiten.

Mein Dank gilt weiterhin allen Institutskollegen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543110_0028

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Teil	10
2.1.	Herstellung der Substanzen	10
2.2.	Probenvorbereitung	11
2.2.1.	Deuterierung	13
2.2.2.	Herstellung der NMR-Proben	14
2.2.3.	Herstellung der IR-Proben	14
2.3.	NMR-spektroskopische Untersuchungen	16
2.3.1.	Linienbreitenkinetik	21
2.3.1.1.	β -Pyrrol Protonen	23
2.3.1.2.	Innere Protonen	28
2.3.1.3.	^{13}C -Spektren	33
2.4.	HD-Species	34
2.5.	Selektive T_1 -Messungen	39
2.5.1.	Interpretation der T_1 -Messungen	44
2.6.	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten mittels selektiver Anregung	48
2.7.	IR-Spektren	49
3.	Ergebnisse	53
4.	Diskussion	69
4.1.	Berechnung des Tunneleffekts nach dem Transmissionsverfahren	74
4.2.	Berechnung des Tunneleffekts nach dem energy-splitting Verfahren	75
4.3.	Vergleich von TR- und ES-Methode	78
4.4.	Formulierung des Ansatzes für das Porphinsystem	79
4.4.1.	Potentialformen	80
4.4.2.	Reaktionskoordinate und reduzierte Masse	84
4.5.	Simulation der Arrheniuskurven	88
4.5.1.	HH- und DD-Species	89
4.5.1.1.	Betrachtung der temperaturunabhängigen Tunnelraten $k_{\text{HH}}^{\text{HH}}$ der HH-Species	93
4.5.2.	HD-Species	95
5.	Zusammenfassung	98
6.	Literaturverzeichnis	102
	Anhang	106

1. EINLEITUNG

Meso-tetraphenylporphin(TPP) besteht aus vier Pyrrol-
ringen, welche über phenyl-substituierte Methylenbrücken
miteinander verbunden sind (Abb.1). Zwei der vier inneren
Stickstoffatome tragen Protonen.

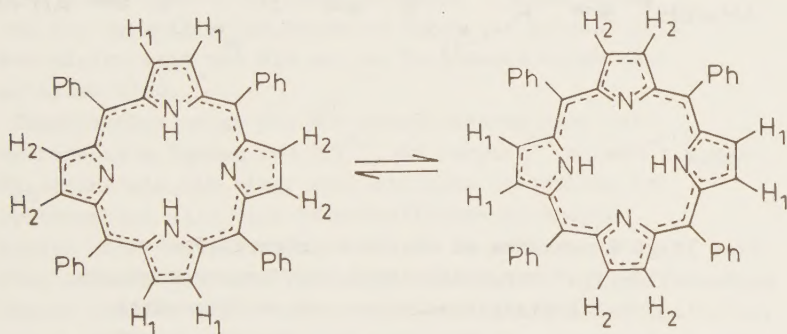


Abb.1

Auf Grund der Symmetrie des Moleküls ist keine Bevor-
zugung der Bindung der Protonen an bestimmte Stickstoff-
atome zu erwarten, sondern die in Abb.1 gezeigte Tauto-
merie.

TPP ist daher eine ausgezeichnete Modells substanz zur

Untersuchung zyklischer Protonenaustauschreaktionen.

Obwohl solche in Abb.2 schematisch dargestellten Reaktionen seit langem diskutiert werden und beträchtliches Interesse an ihrer Untersuchung besteht¹⁻⁹, konnte ihr Mechanismus bisher nicht im Detail aufgeklärt werden.

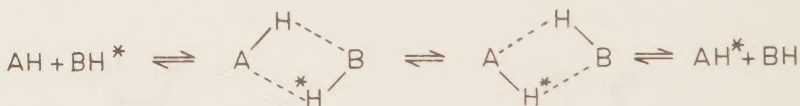


Abb.2

Dies liegt einerseits an der Schwierigkeit, Proben herzustellen, die hinreichend frei von Verunreinigungen sind. Diese Verunreinigungen können als Protonenüberträger zwischen den Reaktionspartnern wirken oder Konkurrenzreaktionen verursachen.

Andererseits ist sowohl die Lebensdauer als auch die Konzentration des zyklischen Reaktionskomplexes sehr klein, so daß er nicht direkt spektroskopisch beobachtet werden kann. Porphine, bei denen die "Reaktanden" durch das periphere Gerüst zusammengehalten werden, sind daher ideale Modellsysteme für zyklische Reaktionskomplexe.

Über Porphine existiert eine umfangreiche Literatur, hauptsächlich wegen ihrer biologischen Bedeutung als

aktiver Teil vieler Enzyme, wie zum Beispiel Hämoglobin und Ferredoxin, in denen sie vor allem bei Elektronenübertragungsreaktionen eine Rolle spielen.

So ist aus Röntgenstrukturuntersuchungen des trigonalen meso-Tetraphenylporphin (TPP)¹⁰ und des unsubstituierten Porphins¹¹ bekannt, daß die inneren Protonen an gegenüberliegenden Stickstoffatomen lokalisiert sind. Bei Spezies die in diesem Kristallgittertyp vorliegen, wird keine Tautomerie beobachtet, ein Zeichen dafür, daß die Symmetrie der Moleküle durch das Kristallfeld erniedrigt wird und die beiden Tautomeren nicht mehr entartet sind.

Demgegenüber zeigt die Röntgenstrukturanalyse der tetragonalen Formen von TPP¹² und Porphin¹³ nahezu D_{4h} -Symmetrie mit einer statistischen Verteilung der Protonen auf alle vier Stickstoffatome. Allerdings konnte nicht entschieden werden, ob es sich um eine räumlich statistische Verteilung diskreter tautomerer Formen handelt oder um eine zeitliche Statistik auf Grund von Protonenwanderungsreaktionen.

Die NH...HN Anordnung ist abgesehen von einer leichten Abweichung der Protonen aus der Molekülebene linear. Dies wird auch durch Untersuchung des Ramanspektrums von TPP in Lösung¹⁴ sowie durch ab initio-Rechnungen an Porphin¹⁵ bestätigt. Nach diesen Rechnungen besteht keine Bevorzugung der Wasserstoff-Bindung zu einem von zwei benachbarten Stickstoffatomen.

Auch in PVC-Folien oder in isotaktisches Polystyrol eingeschlossenes TPP zeigt wie die triklin Modifi-

kation nur eine tautomere Form¹⁶.

Im Gegensatz dazu liegt TPP bei 4°K in zwei verschiedenen tautomeren Formen mit senkrecht zueinander orientierten NH...HN Achsen vor, wenn es in einer festen n-Oktan Shpolski Matrix eingeschlossen wird. Durch Fluoreszenz¹⁷- und E.S.R.¹⁸-spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die beiden tautomeren Formen durch Wechselwirkung mit ihrer Umgebung unterschiedliche Energien besitzen. Sie konnten unter den gewählten Bedingungen bei sehr tiefer Temperatur nur durch Photo-isomerisation ineinander übergeführt werden¹⁹. Eine spontane Protonenwanderung fand auch über einen Bereich von mehreren Stunden nicht statt.

Ein völlig anderes Verhalten zeigen dagegen TPP und andere Porphine in Lösung. Hier sind die beiden Tautomeren entartet und stehen in schnellem Austausch miteinander.

Storm und Teklu^{20,21} haben gezeigt, wie die Geschwindigkeit der Protonenwanderung mit Hilfe der ¹H-NMR-Linienbreitenkinetik beobachtet werden kann.

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man für die in Abb. 1 mit H₁ und H₂ gekennzeichneten β-Pyrrol Protonen zwei Singulets, welche bei Temperaturerhöhung verbreitern und schließlich zu einem Signal koaleszieren. Substitution der inneren Protonen durch Deuteronen verlangsamt diesen Prozeß deutlich.

Storm und Teklu studierten neben TPP eine ganze Reihe von Porphinen und porphinähnlichen Substanzen und stellten fest, daß erst eine starke Störung der Planarität

des Porphingerüsts eine Protonenwanderung ganz verhindert. Im Falle planarer Ringsysteme findet auch bei starker Störung der Molekülsymmetrie durch asymmetrische Substitution mit Substituenden, welche stark unterschiedliche induktive und mesomere Effekte aufweisen, immer eine Protonenwanderung statt.²⁰⁻²²

Abraham et al untersuchten einige unterschiedlich substituierte Porphine mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie²³⁻²⁵ und errechneten aus Linienformbetrachtungen der ^{13}C -Signale folgende Aktivierungsparameter für TPP:

$$E_a^{\text{H}} = 38.5 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^{\ddagger \text{H}}(298 \text{ K}) = -42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$E_a^{\text{D}} = 45.2 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^{\ddagger \text{D}}(298 \text{ K}) = -42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Damit in Übereinstimmung stehen die Ergebnisse von Gust et al²⁶ und Yeh et al²⁷, welche die Linienform der ^{15}N -Signale beziehungsweise der ^1H -Signale in ^{15}N -angereichertem TPP untersuchten.

Eine systematische Untersuchung von fünf verschiedenen im Phenylsystem para-substituierten Porphinen zeigte, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Protonenwanderung im beobachteten Temperaturintervall weder vom Substituenten noch vom Lösungsmittel abhängen.²⁸

In Anwesenheit von Protonendonatoren wie zum Beispiel Carboxylsäuren bildet TPP das Dikation, wie Abraham et al²⁹ feststellten. Hibbert et al^{30,31} setzten diese Untersuchungen für TPP und andere tetra-Aryl-Porphine fort und bestimmten die Gleichgewichtskonstanten und Austauschraten der Reaktion



wobei B für das jeweilige Porphin steht.

Diese Untersuchungen zeigten, daß bei Anwesenheit von aziden Protonen intermolekularer Austausch zwischen den Porphinen stattfindet. Dies wird auch schon dadurch gezeigt, daß der Austausch der inneren Protonen in TPP durch Deuteronen mittels kurzzeitigem Behandeln von gelöstem TPP mit Deutero-Methanol gelingt.

Solche intermolekularen, durch protische Verunreinigungen katalysierten Protonenaustauschreaktionen können natürlich die gemessenen Reaktionsraten erheblich beeinflussen.

Auch bei Abwesenheit solcher katalysierender Verunreinigungen lassen sich intermolekulare Austauschreaktionen nicht a priori ausschließen, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, daß Porphine in Lösung assoziieren können³².

Bei der Untersuchung der Isotopeneffekte der Protonenwanderung stellten Abraham et al fest, daß diese größer sind als bei sonstigen Protonenaustauschreaktionen. Dies wurde damit erklärt, daß im Falle einer synchronen Protonenwanderung zwei Nullpunktsenergien der symmetrischen NH-Streckschwingung verloren gehen. Dem widersprechen die sehr umfangreichen Untersuchungen von Bell und Critchlow³³, die gezeigt haben, daß auch im Falle symmetrischer Bewegung zweier Protonen nur die Nullpunktsenergien einer Streckschwingung verloren gehen.

Dies folgt aus der Tatsache, daß auch im Falle symmetrischer Bewegung zweier Protonen nur eine Schwingungsnormalkoordinate in die Reaktionskoordinate übergeht, während die andere mehr oder weniger erhalten bleibt. Anomale Isotopeneffekte wären daher nicht zu erwarten.

Die Möglichkeit, den hohen Isotopeneffekt durch den Tunneleffekt zu erklären, wurde entweder nicht diskutiert^{20,24} oder ausgeschlossen²⁸, da die Arrheniuskurven im beobachteten Temperaturintervall von ca. -60°C bis ca. 0°C für die Protonenwanderung und von -28°C bis 43°C für die Deuteronenwanderung linear waren und die Frequenzfaktoren der H- beziehungsweise D-Wanderung keine wesentlichen Unterschiede zeigten.

Allerdings ist dieses Temperaturintervall viel zu klein, um entscheiden zu können, ob die Umlagerung über den Tunneleffekt verläuft³⁴.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Kinetik des Protonenaustauschs in drei verschiedenen substituierten Porphinen, TPP, meso-tetra(p-methyl-phenyl)-Porphin ($(\text{p}(\text{CH}_3)_4\text{TPP})$ und meso-tetra(p-cyano-phenyl)-Porphin ($(\text{p}(\text{CN})_4\text{TPP})$) sowie der entsprechenden ^{15}N -substituierten Substanzen über einen weit größeren Temperaturbereich als bisher vermessen.

Durch eine Verbesserung der Probenvorbereitungstechnik konnten die Messungen in verschiedenen hochreinen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Dies erlaubte die genaue Bestimmung des Lösungsmiteleinflusses.

Die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

durchgeführten NMR-Experimente sind in Kapitel 2.3. bis 2.6. beschrieben.

Kapitel 2.3. und 2.4. zeigen die Anwendung der Linienbreitenkinetik auf verschiedene Signalgruppen der NMR-Spektren³⁵.

In Kapitel 2.5. sind Methodik und Durchführung von $T_{1\rho}$ -Experimenten³⁶ dargestellt. Die Anwendung einer Kombination von $T_{1\rho}$ - und T_1 -Messungen zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten im Bereich des langsamen Austauschs ist bisher in der Literatur nicht beschrieben worden und mußte erst entwickelt werden. Die auf der Methode von Forsen und Hoffmann³⁷ beruhenden Experimente zur Messung von Geschwindigkeitskonstanten mittels saturation-transfer werden in Kap. 2.6. beschrieben und ihre Ergebnisse mit denen der $T_{1\rho}$ -Messungen verglichen.

Die Arrheniuskurven wurden für die jeweils undeuterten, monodeuterten und dideuterten Spezies aufgenommen, um Antwort auf folgende Fragen zu erhalten:

- 1) Bewegen sich die Protonen gleichzeitig oder nacheinander ?
- 2) Wird die Protonenbewegung von einer Bewegung des Porphingerüsts begleitet ?
- 3) Kann die Kinetik mit Hilfe der transition state Theorie erklärt werden ?
- 4) Wie beeinflusst eine Änderung des Substituenten die Kinetik der Umwandlung ?

Zur Erklärung der Arrheniuskurven wurde ein auf frühere Arbeiten von Zimmermann und Brickmann³⁸⁻⁴¹ zurückgehendes Vibrationsmodell entwickelt, welches in eindimensionaler, linearer Näherung die beobachteten kinetischen Daten sämtlicher Proben erklärt.

Die IR-Spektren der drei Spezies von TPP wurden in Tetrachlorkohlenstoff vermessen. Um auch diese Messungen in hochreinem Lösungsmittel durchführen zu können, wurden Küvetten entwickelt, die es erlaubten, die für die Herstellung der NMR-Proben bewährte Technik auch auf den Bereich der IR-Probenvorbereitung anzuwenden.

Die Interpretation der IR-Spektren erlaubte es, die Berechtigung des verwendeten kinetischen Modells zu überprüfen und die numerischen Ergebnisse zu verfeinern.

Die aus dem Modell gewonnenen molekularen Daten werden mit Ergebnissen völlig anderer Methoden wie der Röntgenstrukturanalyse verglichen.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Herstellung der Substanzen

TPP und ^{15}N -substituiertes TPP wurden nach der Methode von Adler⁴² hergestellt:

Zu 8ml siedender Propionsäure (Siedepunkt 141°C) wurden .37 ml frisch destillierter Benzaldehyd und .25 ml ebenfalls frisch destilliertes Pyrrol gegeben und die Mischung 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die entstandene tiefbraune Lösung abfiltriert. Die abfiltrierten glänzend-violetten Kristalle wurden mehrfach mit Methanol und Wasser gewaschen, aus Chloroform umkristallisiert und im Hochvakuum bei 10^{-7} Torr getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (= 12%)

$\text{p}(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$ und $\text{p}(\text{CN})_4\text{TPP}$ wurden zunächst nach derselben Methode hergestellt, dann aber ebenso wie die entsprechenden ^{15}N -substituierten Substanzen nach der Methode von Treibs und Häberle³², da diese für die betreffenden Substanzen bessere Ausbeuten erbrachte: 80 mmol Pyrrol (= 0.56 ml) wurden mit der entsprechenden äquimolaren Menge Aldehyd zu einer Mischung von 70 ml Essigsäure und 35 ml Pyridin gegeben, wobei sich die Mischung schwach erwärmte. Sämtliche eingesetzten flüssigen Substanzen wurden vor dem Versuch frisch destilliert.

Durch eine Siedekapillare wurde Luft durch das Reaktionsgemisch geblasen und dieses langsam auf Siedetemperatur erwärmt (138°C). Nach einer Stunde Sieden am Rückflußkühler wurde die Mischung abgekühlt und anschliessend drei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die entstandenen glänzend-violetten Kristalle wurden abfiltriert, mehrmals mit Methanol und Wasser gewaschen, aus Chloroform umkristallisiert und am Hochvakuum bei 10^{-7} Torr getrocknet.

Ausbeuten:

$\text{p}(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$: 185 mg (= 14%)

^{15}N -substituiertes $\text{p}(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$: 200 mg (= 15%)

$\text{p}(\text{CN})_4\text{TPP}$: 290 mg (= 20%)

^{15}N -substituiertes $\text{p}(\text{CN})_4\text{TPP}$: 310 mg (= 22%).

2.2. Probenvorbereitung

Die Deuterierung der Substanzen und die Vorbereitung der NMR- und IR-Proben wurden in der in Abb. 3 schematisch dargestellten Apparatur vorgenommen. Alle Teile der Apparatur, welche mit flüssigem oder gasförmigen CDCl_3 in Berührung kamen, wurden entweder mit Aluminiumfolie, solche Teile, die längere Zeit mit CDCl_3 in Berührung kamen, mit Diffusionsfarbe abgedunkelt, um photochemische Zersetzung von CDCl_3 unter Bildung von DCl bzw HCl ⁴³ zu verhindern. Sämtliche Lösungsmittel wurden zu Beginn der Versuche

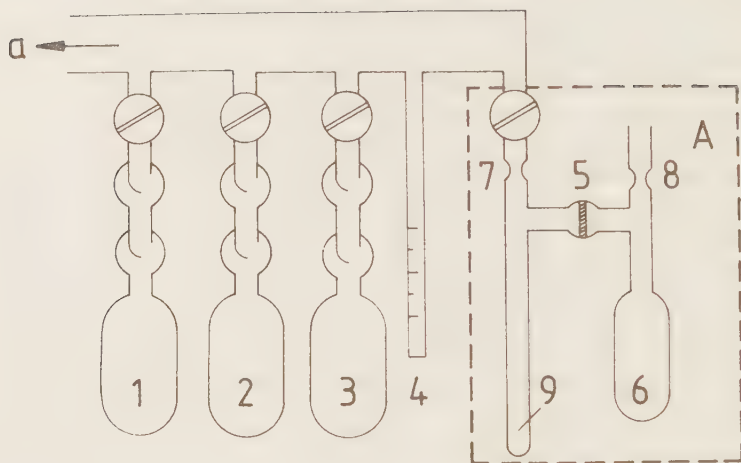


Abb.3 Glasapparatur zur Probenvorbereitung

- 1-3 : Gefäße mit Lösungsmitteln
- 4 : Kalibriertes Glasrohr
- 5 : Fritte
- 6 : Gefäß mit Substanz
- 7-8 : Abschmelzstellen
- 9 : NMR-Rohr
- a : Anschluß zur Hochvakuumanlage

Der mit A gekennzeichnete Teil der Apparatur wurde zur Vorbereitung der IR-Proben durch die in Abb.4 gezeigte Anordnung ersetzt.

durch mehrmaliges Wiederholen des Vorgangs

- a) Einfrieren mit flüssigem Stickstoff,
- b) Abpumpen und
- c) Wiederauftauen entgast.

2.2.1. Deuterierung

Toluol wurde aus 1 nach der "freeze-pump"-Technik in 6 einkondensiert, bis sämtliche dort eingefüllte und abgeschmolzene Substanz gelöst war. Anschließend wurde Deutero-Äthanol aus 2 in etwa 100-fachen Überschuß bezogen auf austauschbare Protonen des Porphins in 4 abgemessen und ebenfalls nach 6 überkondensiert. Die Mischung wurde 2 Stunden Stehengelassen. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der gesamte Vorgang wurde drei Mal wiederholt, danach wurde die Substanz mindestens 10 Stunden bei 10^{-7} Torr getrocknet, bis sämtliche Lösungsmittelreste aus dem Substanzgefäß entfernt waren.

2.2.2. Herstellung der NMR-Proben

Die Lösungsmittel für die NMR-Proben wurden in 4 abgemessen und in 6 einkondensiert. Die gesättigte Lösung wurde dann über die Platte 5 abfiltriert, um ungelöste Substanz zurückzuhalten, und in das NMR-Rohr 9 überführt.

Das NMR-Rohr wurde dann an der Abschmelzstelle 7 abgeschmolzen.

2.2.3. Herstellung der IR-Proben

Der in Abb.3 mit A gekennzeichnete Teil der Glasapparatur wurde durch die in Abb.4 gezeigte Anordnung ersetzt.

Die Substanz wurde in das Vorratsgefäß b eingefüllt und dieses bei c abgeschmolzen. Die Anlage wurde auf 10^{-7} Torr evakuiert und Lösungsmittel gemäß der in Kap.2.2.2. gegebenen Vorschrift nach b einkondensiert. Anschließend wurden Küvette und Vorratsgefäß bei a abgeschmolzen. Die Verbindung von Küvette und Vorratsgefäß war dabei so gestaltet, daß das gesamte Probengefäß in das IR-Spektrometer eingeführt werden konnte, ohne die Messung zu stören.

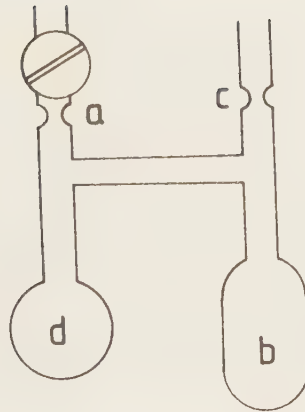


Abb.4 Probengefäß für die IR-Messungen

a und c : Abschmelzstellen

b : Vorratsgefäß

d : IR-Küvette

2.3. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Atomkerne sind auf Grund ihrer elektrischen Ladung und ihres Spins Magnete mit einem magnetischen Moment μ . Bringt man sie in ein äußeres Magnetfeld B_0 , so wirkt auf sie ein Drehmoment, welches sie in Richtung des Magnetfelds auszurichten sucht.

Dieses Drehmoment bewirkt eine Präzessionsbewegung der Kerne mit einer Frequenz, welche durch die Beziehung

$$\omega = \gamma B_0 \quad (2)$$

gegeben ist. ω wird als Larmorfrequenz bezeichnet, γ ist das gyromagnetische Verhältnis des betreffenden Kerns.

Die Zahl der Einstellmöglichkeiten des Drehimpulsvektors zum äußeren Magnetfeld ist durch Quantenbedingungen eingeschränkt und beträgt $2I + 1$, wobei I die Spinquantenzahl der Kernsorte bezeichnet. Für Protonen ist $I = 1/2$.

Jeder dieser Einstellmöglichkeiten entspricht eine diskrete Energie. Im Gleichgewicht sind die Energiezustände entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen für $I = 1/2$ beträgt

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (3)$$

Übergänge von niedrigeren zu höheren Energiezuständen können durch Einstrahlen einer Radiofrequenzstrahlung

induziert werden, die der Larmorfrequenz des Kerns entspricht⁴⁴.

Obwohl γ für jede Kernsorte einen konstanten Wert besitzt, beobachtet man unterschiedliche Larmorfrequenzen für Kerne gleicher Sorte in einem Molekül. Dies ist auf die Abschirmung des äußeren Magnetfelds B_0 durch die Elektronen des Moleküls zurückzuführen.

Die Beobachtung der Größe der Abschirmung δ , die chemische Verschiebung genannt wird, ist Grundlage der NMR-Spektroskopie.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren existieren zwei Methoden⁴⁵:

Die "continuous-wave"-(CW)-Spektroskopie und die "Fourier-transform"-(FT)-Spektroskopie.

Bei beiden Methoden wird ein hochfrequenter Wechselstrom der Larmorfrequenz durch eine Spule geschickt, die im Magnetfeld angeordnet ist und in der sich die Probe befindet. Bei der CW-Spektroskopie strahlt man diese Radiowellen kontinuierlich ein und mißt ihre Absorption direkt. Durch Variation der Frequenz oder der B_0 -Feldstärke erhält man das NMR-Spektrum. Die Nachteile dieser Methode sind eine lange Meßdauer auf Grund der Absorption bei jeweils nur einem Frequenzwert und eine geringe Signalintensität. Die Zahl der pro Zeiteinheit angeregten Kerne und damit die Signalintensität kann nämlich unter steady-state Bedingungen nicht größer sein als die Zahl der durch Relaxationsprozesse in den Grundzustand zurückkehrenden Kerne.

Eine wesentliche Verbesserung bietet die Puls-FT-Methode.

Hierbei werden mittels eines starken Radiofrequenz-

Rechteckimpulses alle Kerne, deren Larmorfrequenzen innerhalb eines breiten Frequenzintervalls variieren, gleichzeitig angeregt.

Die Breite des erfaßten Frequenzintervalls hängt von der Stärke des Radiofrequenzfeldes und der Dauer des Rechteckimpulses ab.

Die vektorielle Summe aller magnetischen Momente einer Larmorfrequenz ist die makroskopische Magnetisierung der betreffenden Kerne. Diese Magnetisierung liegt im Gleichgewicht parallel zum Magnetfeld B_0 . Sie wird durch den Rechteckimpuls der Dauer Δt aus der Ruhelage um einen Winkel Ψ ausgelenkt. Dieser Winkel wird als Flip-Winkel bezeichnet.

Seine Größe beträgt

$$\Psi = \omega_1 \Delta t = \gamma B_1 \Delta t. \quad (4)$$

B_1 ist die Stärke des durch den Wechselstrom erzeugten rotierenden Magnetfelds in der Probe.

Die Magnetisierung M muß nun um die Magnetfeldachse mit der Larmorfrequenz präzedieren. Dadurch wird in der Spule eine periodische Wechselspannung induziert, die als zeitabhängiges Signal des freien Induktionszerfalls (FID) bezeichnet wird. Die Intensität dieses Signals nimmt mit T_2 , der Spin-Spin-Relaxationszeit ab.

Die Gleichgewichtsmagnetisierung parallel zur Feldachse wird mit der Zeitkonstanten T_1 , der Spin-Gitter-Relaxationszeit wieder aufgebaut.

Das beobachtete Wechselspannungssignal besitzt bezüglich der eingestrahlten Radiowellen eine Phasenverschiebung von 90° . In einem mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem läge dann B_1 in x-

Richtung und die Magnetisierung nach Beendigung eines Pulses mit einem Flipwinkel von 90° in y-Richtung. Die Fourier-Transformation des zeitabhängigen Signals in die Frequenzdomäne liefert das NMR-Spektrum.

Da die FT-Spektroskopie in wesentlich kürzerer Zeit wesentlich bessere Spektren als die CW-Methode liefert, wurde ausschließlich die FT-Methode zur Aufnahme der NMR-Spektren der Porphine verwendet.

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker CXP-100 Spektrometer mit einer Protonenresonanzfrequenz bei 90 MHz aufgenommen. Die Spektren konnten aus dem Aspekt-2000 Computer des Meßgeräts direkt auf ein Floppy-Disc Gerät Comm-Stor II RS-232 der Fa. Sykes und von dort über eine Datenleitung in den Groß-Computer Univac 1100/81 des Rechenzentrums der Universität Freiburg übertragen werden.

Soweit bei der Beschreibung der einzelnen Versuche nicht anders angegeben, wurden die Spektren mittels einer alternierenden Pulssequenz (+X-Puls Trigger Delay -X-Puls Trigger Delay) aufgenommen.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden je nach Signalintensität zwischen 10 und 80 000 FID-Signale nacheinander aufgenommen und im Aspekt 2000 Computer automatisch aufaddiert. Die Zeit zwischen der Aufnahme der einzelnen Signale wurde so gewählt, daß sie zur Relaxierung der Magnetisierungen ausreicht. Sie wird mit Recycle-Delay bezeichnet und hat typische Werte von 1 bis 5 Sekunden.

Eine weitere Verbesserung der Spektren wurde durch Verwendung der Quadratur-Detektion⁴⁵ erreicht. Dabei wird nicht nur die Komponente der transversalen Magnetisierung gemessen, welche gegenüber dem rotierenden Magnetfeld um 90° phasen-verschoben ist, sondern zusätzlich auch die zu B_1 parallele Komponente. Diese Methode bringt nicht nur eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor 2, sondern hat auch den zusätzlichen Vorteil, daß die Einstrahlungsfrequenz in der Mitte des untersuchten NMR-Spektrums liegen darf.

Bei normaler Detektion muß diese Frequenz außerhalb des überstrichenen Spektralbereichs liegen, da diese Methode keine Unterscheidung von Signalen erlaubt, welche symmetrisch zur Einstrahlungsfrequenz liegen.

Wegen der sehr schlechten Löslichkeit vor allem der para-phenyl-substituierten Porphinderivate wurden die FID-Signale vor der Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges NMR-Spektrum mit einer Exponentialfunktion konvolutiert. Dies verbesserte das Signal-Rausch-Verhältnis beträchtlich⁴⁶. Die dadurch bedingte Verbreiterung der Linien wurde bei der Berechnung der Spektren berücksichtigt.

Die absoluten Lagen der Signale zeigten eine Temperaturabhängigkeit, welche für die Signale der inneren Protonen der Porphine am größten war, während sich die Lagen der Aromatensignale der Phenylprotonen nicht veränderte.

Da die Referenzfrequenz in allen Signalen durch die

Frequenz des Deuterium-Lock-Signals des jeweiligen Lösungsmittels gegeben war, über deren Temperaturabhängigkeit keine Aussage gemacht werden konnte, wurde auf eine quantitative Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Signallagen verzichtet. Die Tatsache, daß sie für die inneren Protonen am größten ist und an der Molekülperipherie verschwindet, ist ein Hinweis darauf, daß neben anderen Ursachen⁴⁷ auch stacking-Effekte bei temperaturabhängiger Molekülassoziation⁹ an ihrem Zustandekommen beteiligt sind.

2.3.1. Linienbreitenkinetik

Die Methode der NMR-Linienbreitenkinetik wurde von McConnell⁴⁸, Kubo⁴⁹ und Sack⁵⁰ auf Grund der klassischen Linienformgleichungen⁴⁴ für Systeme erster Ordnung entwickelt. Sie wurde später mit Hilfe des Dichtematrix-Formalismus von Kaplan^{51,52} und Alexander^{53,54} sowie Johnston⁵⁵ auf Systeme höherer Ordnung ausgedehnt.

Für die NMR-Absorptionsintensität $I(\omega)$ eines Systems, dessen Kerne durch n Umgebungen verschiedener Larmorfrequenz charakterisiert sind, gilt in Matrixdarstellung

$$I(\omega) = S A^{-1} P . \quad (5)$$

S ist ein Einheitszeilenvektor, P ein Spaltenvektor,

dessen Koeffizienten $P_1 \dots P_n$ die Populationen der Kerne in den verschiedenen Umgebungen angeben und A eine quadratische Matrix der Dimension n^2 .

Für Spinsysteme erster Ordnung gilt für die Hauptdiagonalelemente von A

$$A_{nn} = -(\pi W_{on} - 2\pi i(\nu_n - \nu)) - k_{nn} . \quad (6)$$

W_{on} ist die Grundhalbwertsbreite in Hertz, ν_n die Larmorfrequenz in der n -ten Umgebung und k_{nn} die Geschwindigkeitskonstante, mit der die Kerne aus der betreffenden Umgebung abreagieren.

Die Nebendiagonalelemente enthalten bei Spinsystemen erster Ordnung ausschließlich Realterme k_{jn} , welche die Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs aus der Umgebung n in die Umgebung j wiedergeben.

Bei Spinsystemen höherer Ordnung treten im Imaginärteil von A Nebendiagonalelemente auf, die von den Kopplungskonstanten abhängen.

Für ein System im chemischen Gleichgewicht gilt

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq n}}^{n(j \neq n)} k_{jn} = k_{nn} . \quad (7)$$

2.3.1.1. β -Pyrrol Protonen

Die β -Pyrrol Protonen lassen sich in erster Näherung als zwei sich mit der Geschwindigkeitskonstante k ineinander umwandelnde Einspinsysteme beschreiben.

Die Lösung der Linienformgleichung dieses Problems nach Gleichung (5) entspricht formal dem Ansatz von McConnell⁴⁸.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Simulation der experimentellen Spektren nach obigem Formalismus ermittelt.

Dazu wurde in Anlehnung an ein schon vorhandenes Programm ein Computerprogramm in Fortran IV erstellt.

Eingabeparameter des Programms waren

k = Geschwindigkeitskonstante

ν_1, ν_2 = Chemische Verschiebungen der beiden Zustände

w_{01}, w_{02} = Grundhalbwertsbreiten

sowie zur Dimensionierung der Zeichnung notwendige Parameter.

Das Programm berechnete auf Grund der Eingabewerte ein theoretisches Spektrum, zeichnete errechnetes und experimentelles Spektrum innerhalb der festgesetzten Grenzen und errechnete die Standardabweichung sowie den Korrelationskoeffizienten zwischen theoretischem und experimentellen Spektrum.

Die so erhaltene graphische Darstellung der Spektrensimulation konnte auf dem Benson-122 Plotter des Rechenzentrums ausgezeichnet werden. Einige typische Ergebnisse zeigt Abb.5.

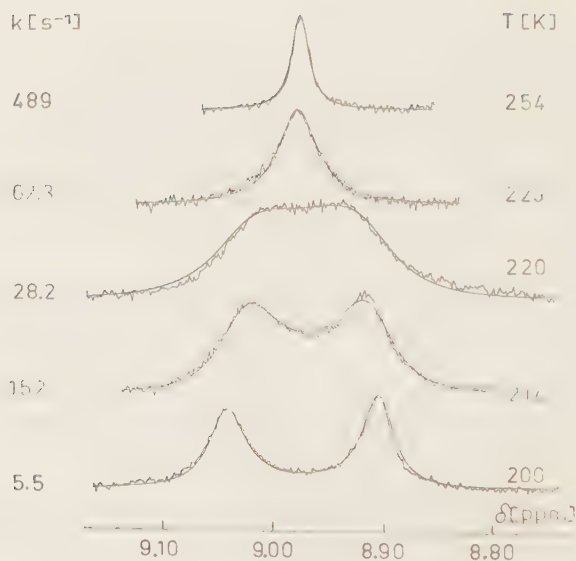


Abb.5 Typische Ergebnisse der Spektrensimulation des ^1H -NMR-Signals der H_1/H_2 Protonen von $(^1\text{H}_2)\text{TPP}$ in $(^2\text{H}_8)\text{Toluol}$ bei verschiedenen Temperaturen. k ist die berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Die Grundhalbwertsbreiten W_{o1} und W_{o2} berechnen sich als Summe der natürlichen Halbwertsbreite W_{nat} und der Feldinhomogenität des Magnetfelds zu

$$W_{oi} = W_{o1,2} = W_{nat} + \gamma_1 B_0 / 2$$

wobei für Flüssigkeiten im Bereich kleiner Korrelationszeiten wegen der geringen Viskosität der Lösung die natürliche Linienbreite hauptsächlich von der longitudinalen Relaxationszeit T_1 bestimmt wird, so daß gilt

$$W_{nat} = (\pi T_1)^{-1}.$$

Die Protonen H_1 sind sehr schwach an das NH-Proton gekoppelt. Diese Kopplung ist nicht aufgelöst und wurde als statische Kopplung in die Grundhalbwertsbreite W_{o1} einbezogen und durch Variation zu 0.5 Hz bestimmt.

Bei den deuterierten Substanzen ist diese Kopplung vernachlässigbar. Es mußte bei der Simulation jedoch berücksichtigt werden, daß das Signal der β -Pyrrol Protonen noch einen Beitrag aus den Signalen restlicher undeuterierter Substanz enthält.

Im Falle der $^{15}N_4$ -Substanzen beobachtet man, daß bei tiefer Temperatur die β -Pyrrol Signale der Protonen H_1 zusätzlich durch Kopplung mit den ^{15}N -Kernen aufgespalten sind. Diese Kopplung ist bei den deuterierten Proben gut aufgelöst und es ergibt sich eine Kopplungskonstante von $J_{H_1/NH} = 3.2$ Hz. Das Signal der Protonen H_2 zeigt keine Kopplung mit den ^{15}N -Kernen.

Im Falle des schnellen Austauschs zwischen H_1 und H_2 beobachtet man dementsprechend eine mittlere Aufspaltung von $1/2(J_{H_1/NH} + J_{H_2/NH}) = 1.6 \text{ Hz}$.

Bei den ^{14}N -Porphinen werden die Spins der Protonen H_1/H_2 und der ^{14}N -Kerne durch schnelle Quadrupolrelaxation des ^{14}N entkoppelt. Die Signalform der H_1/H_2 -Protonen wird dann durch diese Kopplung nicht mehr beeinflusst.

Auf eine mögliche Simulation der β -Pyrrol Protonensignale der ^{15}N -substituierten Proben wurde verzichtet, da sie keine zusätzlichen kinetischen Informationen gegenüber den Signalen der ^{14}N -Proben enthalten.

Die zur Spektrensimulation notwendigen Grundhalbwertsbreiten für die Signale der H_2 -Protonen wurden den Signalen der jeweiligen deuterierten Substanzen bei sehr tiefer Temperatur beziehungsweise den Signalen bei sehr hoher Temperatur im Bereich des schnellen Austauschs entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten stimmte mit der Temperaturabhängigkeit der T_1 -Zeiten überein.

Die Spektren der undeuterierten Proben konnten im Tieftemperaturbereich nicht zur Bestimmung der Grundhalbwertsbreiten verwendet werden, da auch diese Signale selbst bei sehr tiefen Temperaturen noch eine Austauschverbreiterung von 1.6 bis 1.8 Hz zeigten.

Die chemischen Verschiebungen der Signale wurden bei sehr tiefer Temperatur den Signalen selbst, bei Temperaturen bis -20°C den Signalen der deuterierten Proben entnommen.

Oberhalb dieser Temperatur wurden sie aus den Lagen der koaleszierten Signale und der Extrapolation der Differenz der chemischen Verschiebungen auf diesen Temperaturbereich ermittelt.

Abb.6 zeigt den Verlauf der Temperaturabhängigkeit von $V_1 - V_2$ für $(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$ in CDCl_3 . Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgte mittels einer least-square-fit Prozedur, welche folgende Ergebnisse erbrachte:

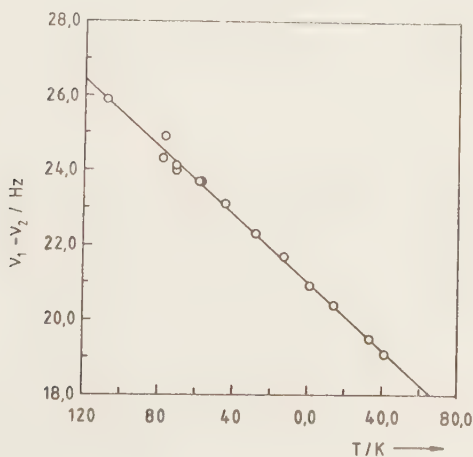


Abb.6 Temperaturabhängigkeit von $V_1 - V_2$ in THF-d_8

TPP : 5.7 Hz/100°C in THF-d₈
 4.8 Hz/100°C in CDCl₃
 19.0 Hz/100°C in Toluol-d₈

(CH₃)₄TPP : .
 4.7 Hz/100°C in THF-d₈

(CN)₄TPP : keine Temperaturabhängigkeit.

Die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung im unpolaren Lösungsmittel am größten ist, ist ein Hinweis darauf, daß dieser Effekt durch Assoziation der Porphine in Lösung verursacht wird.

2.3.1.2. Innere Protonen

Auf Grund der schnellen Quadrupolrelaxation der ¹⁴N-Kerne sind diese nicht mit den inneren Protonen gekoppelt.

Das ¹H-NMR-Spektrum der inneren Protonen der ¹⁴N-Porphine besteht daher aus einem Singulett und enthält keine Informationen über den Protonenaustausch.

Die Kopplung der inneren Protonen mit den Stickstoffatomen läßt sich jedoch bei den ¹⁵N₄-¹H₂ Porphinen

beobachten.

Die inneren Protonen bilden mit den ^{15}N -Atomen ein Spinsystem erster Ordnung, da keine Kopplung der inneren Protonen untereinander beobachtet wird.

Die Linienform des ^1H -NMR-Spektrums dieses Systems läßt sich als Überlagerung von sechs Einzelspektren darstellen, deren Linienform nach den Gleichungen (5-7) als

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^6 S_i A_i^{-1} P_i$$

berechnet werden kann.

Auf Grund des Kernspins $I=1/2$ existieren die ^{15}N -Kerne in zwei Spinzuständen und B. Für die Gesamtheit der Stickstoffatome ergeben sich damit folgende Kombinationen, die durch Permutation entartet sind:

$$\begin{aligned} &|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)\rangle |\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle \\ &|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle |\alpha(1)\beta(2)\beta(3)\beta(4)\rangle \\ &|\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\beta(4)\rangle |\beta(1)\beta(2)\beta(3)\beta(4)\rangle \end{aligned}$$

Der Austausch wird durch Permutation der spins innerhalb dieser Produktfunktionen beschrieben:

$$\begin{aligned} P|\gamma(1)\gamma(2)\gamma(3)\gamma(4)\rangle &= \frac{1}{2}|\gamma(4)\gamma(1)\gamma(2)\gamma(3)\rangle \\ &+ \frac{1}{2}|\gamma(2)\gamma(3)\gamma(4)\gamma(1)\rangle^{(8)} \end{aligned}$$

Die Matrix A in Gleichung (4) läßt sich auf Grund dieser Überlegungen für jedes der durch die sechs 4-Spin-Produkt-

Funktionen gegebene Linienformproblem leicht erstellen:

1.) Jede Matrix hat die Dimension 4×4 auf Grund der Permutationsmöglichkeiten der Spins innerhalb der Produktfunktionen.

2.) Die Absorptionsfrequenz der inneren Protonen hängt nur vom Spinzustand $M(1)$ des angekoppelten Stickstoffkerns ab. Ist $M(1) = \alpha$, dann ist die Absorptionsfrequenz des Protons $\nu = \nu_{NH} + J/2$, für $M(1) = \beta$ ist $\nu = \nu_{NH} - J/2$. J ist die Kopplungskonstante zwischen den inneren Protonen und den ^{15}N -Atomen.

3.) $k_{nn} = k$.

4.) $k_{jn} = 0$, wenn $j+n$ ungerade ist, was einem Austausch zum gegenüberliegenden Stickstoffatom entspräche und $k_{jn} = k/2$ für gerades $j+n$ gemäß Gleichung (7-8).

Die Linienformgleichung derjenigen Systeme, welche nur Spins gleicher Frequenz enthalten, ist trivial. Sie läßt sich als Gleichung eines Ein-Spinsystems darstellen, wobei beachtet werden muß, daß die Summe der Koeffizienten der P-Vektoren für alle sechs Einzelprobleme gleich groß sein muß.

Die Linienformgleichung der Spezies ($^1\text{H}_2\ ^{14}\text{N}_1\ ^{15}\text{N}_3$) wurde in entsprechender Weise berechnet, wobei die Kopplung der Protonen zu dem ^{14}N -Stickstoff durch Quadrupolrelaxation zum Verschwinden gebracht wurde, wie auch die Spektren der ($^1\text{H}_2\ ^{14}\text{N}_4$)-Spezies zeigten.

Daraus ergibt sich - wieder unter Berücksichtigung der Permutation - ein Satz von acht verschiedenen Produktfunktionen,

$$\begin{array}{ll}
 |\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\gamma(4)\rangle & |\beta(1)\beta(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle \\
 |\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle & |\alpha(1)\beta(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle \\
 |\alpha(1)\alpha(2)\gamma(3)\beta(4)\rangle & |\alpha(1)\beta(2)\gamma(3)\beta(4)\rangle \\
 |\alpha(1)\gamma(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle & |\alpha(1)\gamma(2)\beta(3)\beta(4)\rangle
 \end{array}$$

wobei α und β wieder den beiden Zuständen der ^{15}N -Kerne und γ den Zustand des ^{14}N -Kerns beschreibt.

Die Linienform des Gesamtsystems ergibt sich dann unter Berücksichtigung des prozentualen Anteils an ($^1\text{H}_2\ ^{14}\text{N}_1\ ^{15}\text{N}_3$)-Spezies (8%) als Überlagerung der 14 Einzelprobleme.

Die Matrizen A und P der Linienformgleichungen sind in Anhang A explicit dargestellt.

Zur Berechnung der ^1H -NMR-Signale wurde ein Computerprogramm erstellt, welches das theoretische Spektrum berechnet, experimentelles und theoretisches Spektrum übereinander zeichnet und die Standardabweichung berechnet.

Eingabeparameter für das Computerprogramm waren:

ν_1 und ν_2 : die chemischen Verschiebungen der beiden Zustände α und β .

k : die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs

ΔW_0 : die Grundhalbwertsbreite der Linien.

Letztere läßt sich für fast alle gemessenen Spektren direkt aus der Halbwertsbreite der beiden äußeren Signale

entnehmen, da diese außer im Bereich des langsamen Austauschs keine Austauschverbreiterung zeigen. Für die Größe der Grundhalbwertsbreite gilt dasselbe wie für die der β -Pyrrol Protonensignale.

Abb.7 zeigt typische Ergebnisse der Spektrensimulation der Signale der inneren Protonen in ^{15}N -TPP.

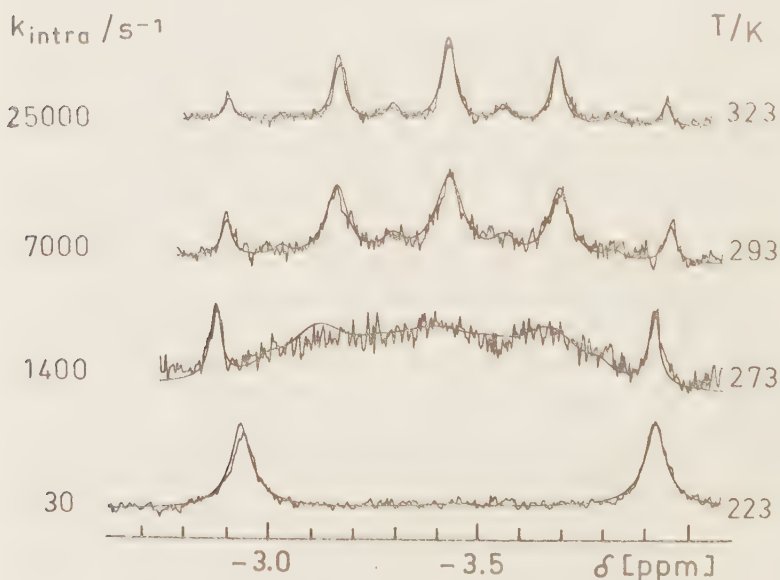


Abb.7 Signal der inneren Protonen von ^{15}N -TPP in THF-d_8 . k ist die aus der Simulation der Spektren gewonnene Geschwindigkeitskonstante.

Die Kopplungskonstante der ^{15}N - ^1H Kopplung aller drei untersuchter Porphine beträgt 98 Hz bei 0°C in Übereinstimmung mit den Literaturwerten verschiedener Pyrrole⁵⁶⁻⁵⁸.

Alle drei Porphine zeigen auch diesselbe schwache Temperaturabhängigkeit von $-4.6 \text{ Hz}/100^\circ\text{C}$ für die Größe der Kopplungskonstante.

2.3.1.3. ^{13}C -Spektren

Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Porphine und dem dadurch bedingten schlechten Signal/Rausch Verhältnis der NMR-Signale ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten in diesem System nur in beschränktem Umfang sinnvoll.

Eine Aussage über die Größe der Geschwindigkeitskonstante kann vor allem durch Beobachtung des Signals der α -Pyrrol-Protonen gemacht werden. Die chemischen Verschiebungen der beiden nichtkoaleszierten Signale betragen 123.66 ppm und 138.9 ppm bezogen auf Tetramethylsilan bei einer Meßfrequenz von 22.64 MHz.²⁴

Auf Grund des großen Unterschieds der chemischen Verschiebung dieses Kerns erscheint eine Anwendung der ^{13}C -Spektroskopie vor allem zur Bestimmung großer Geschwindigkeitskonstanten sinnvoll.

Daher wurde das ^{13}C -Spektrum von TPP bei 28°C gemessen. Die Geschwindigkeitskonstante wurde auf Grund der

Formeln für den Bereich des schnellen Austauschs⁵⁹ aus der Halbwertsbreite des Signals bestimmt. Auf eine Ausdehnung der Messungen auf einen größeren Temperaturbereich wurde verzichtet, da diese Methode anderen Verfahren zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten unterlegen war.

2.4. HD-Species

Zur Vereinfachung der Terminologie werden im folgenden die drei sich durch die Art der Deuterierung an den inneren Stickstoffatomen unterscheidenden Porphine ($^1\text{H}_2$)Porphin, ($^1\text{H}_1^2\text{H}_1$)Porphin und ($^2\text{H}_2$)Porphin mit HH-, HD- und DD-Species des jeweiligen Porphins bezeichnet.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k^{HD} des Protonenaustauschs der HD-Species ist die Linienformanalyse der β -Pyrrolprotonensignale nicht geeignet, da diese Signale Anteile aller drei Species enthalten. Diese Anteile unterscheiden sich nicht genügend, um sie im NMR-Spektrum voneinander trennen zu können.

Daher wurde zur Ermittlung von k^{HD} eine Linienformanalyse des Signals der inneren Protonen in ^{15}N -

substituierten Porphinen vorgenommen. Hier kommt das Gesamtsignal durch Überlagerung der Signale von nur zwei Species, nämlich der HH- und der HD-Species zustande.

Für das Verteilungsgleichgewicht von HH:HD:DD in teilweise deuterierten Proben gilt

$$K = \frac{[HD]^2}{[HH][DD]}, \quad (9)$$

das heißt, das Verhältnis der Signalintensitäten der Species HD zur Intensität des Signals von HH-Species ist umso größer, je größer die Konzentration an DD-Species und damit der Deuterierungsgrad ist.

Die Messungen der NMR-Spektren zur Bestimmung von k^{HD} wurden daher an Proben vorgenommen, deren Deuterierungsgrad 95% betrug.

Damit verbunden war natürlich eine Verschlechterung des Signal/Rausch Verhältnisses der Signale der inneren Protonen. Diese konnte im Falle von $(CH_3)_4TPP$, welches die geringste Löslichkeit aller untersuchter Porphine aufwies, nicht mehr durch eine Vergrößerung der Zahl der Akkumulationen der FID-Signale ausgeglichen werden. Die zur Erlangung eines Spektrums, dessen Signal/Rausch Verhältnis eine zuverlässige Simulation erlaubt, notwendige Meßzeit lag in der Größenordnung mehrerer Tage. Eine Temperaturkonstanz für temperaturabhängige

Messungen konnte vor allem im Bereich tiefer Temperaturen über diesen Zeitraum nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gewährleistet werden.

Die Messungen in diesem System wurden daher mit Hilfe eines 10 mm-Probenkopfes durchgeführt, dessen Probenvolumen das 4-fache des Volumens eines konventionellen 5 mm-Probenkopfes beträgt. Bei gleicher Meßzeit ist das Signal/Rausch Verhältnis eines mit diesem Probenkopf aufgenommenen Signals also um einen Faktor 4 besser als das eines in konventioneller Technik aufgenommenen Signals, die Verringerung der Meßzeit zur Erreichung eines gleichen Signal/rausch verhältnisses beträgt einen Faktor von 16.

Der Flipwinkel (Gleichung 4) des Meß-Impulses und der Recycle-Delay für die Signalakkumulation wurden bei der Spektrenaufnahme so gewählt, daß das Signal der Restprotonen des Lösungsmittels CDCl_3 , welches lange T_1 -Zeiten aufweist, durch Sättigung unterdrückt wurde, ohne daß das Signal der ^{15}N - ^1H -Protonen beeinträchtigt wurde. Der verwendete Flipwinkel betrug 90° , der Recycle Delay lag bei 2.4 s.

Die Geschwindigkeitskonstanten k^{HD} wurden durch Spektrensimulation gewonnen. Die Signalform des NMR-Spektrums ließ sich als Überlagerung der Signale der HH- und HD-Species darstellen. Das zur Spektrensimulation verwendete Computerprogramm wurde in Anlehnung an das Programm zur Simulation der Signale der inneren Protonen der $(^{15}\text{N}_4^1\text{H}_2)$ -Porphine erstellt.

Eingabeparameter des Programms waren

- k^{HH} und k^{HD} : Geschwindigkeitskonstanten, wobei k^{HH} aus den Messungen der undeuterten Porphine bei der jeweiligen Temperatur bekannt war.
- p^{HH} : Anteil an HH-Species bezogen auf Gesamtsignalintensität = 1.
- V_1 und V_2 : Chemische Verschiebungen der beiden durch ^{15}N - ^1H -Kopplung aufgespaltenen Signale.

Dazu kamen noch zur Erstellung der Zeichnung notwendige Parameter.

p^{HH} , der Anteil an undeutrierter Species, konnte bei diesen Spektren auf Grund der deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten der beiden beobachteten Species über fast den ganzen Temperaturbereich zuverlässig bestimmt werden. Wie zu erwarten war, zeigte er keine Temperaturabhängigkeit.

Aus dem Verhältnis V der Intensitäten der β -pyrrolprotonensignale zur Gesamtsignalintensität der Signale der inneren Protonen läßt sich die Gleichgewichtskonstante K in Gleichung (9) berechnen zu

$$K = \frac{[HD]^2}{[HH] \left(\frac{(2[HH] + [HD])V - 8([HH] + [HD])}{8} \right)} \quad (10)$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 3a, S. 65ff wiedergegeben.

Abb.8 zeigt einige repräsentative Ergebnisse der Spektrensimulation.

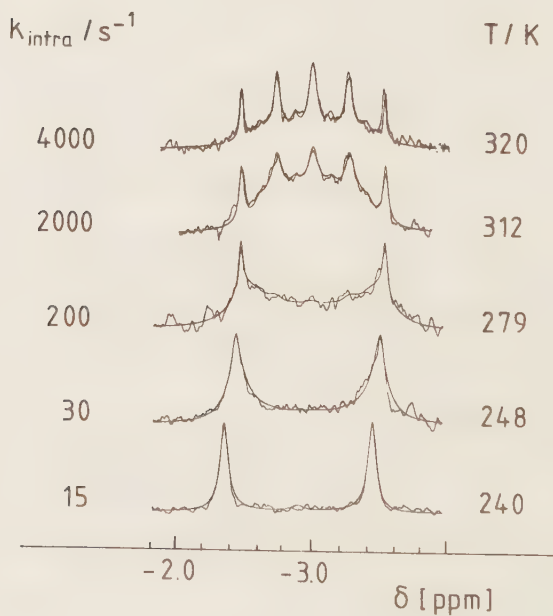


Abb.8 Signal der inneren Protonen einer teildeutierten Probe von $(^{15}\text{N})\text{TPP}$ als Überlagerung der Signale der HH- und HD-Species bei verschiedenen Temperaturen in CDCl_3 .

2.5. Selektive $T_{1\rho}$ -Messungen

Wie im vorigen Kapitel ausgeführt, wird beim NMR-Pulsexperiment die aus der Summe aller magnetischen Momente der Kerne gebildete makroskopische Magnetisierung M_z durch einen Radiofrequenz-Puls senkrecht zum äußeren Magnetfeld B_0 aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt und die Rückkehr des Systems in den Gleichgewichtszustand als induzierte Wechselspannung beobachtet.

Wie in Kapitel 2.3. ausgeführt, erfolgt die Rückkehr der transversalen Magnetisierung M_{xy} auf den Gleichgewichtswert $M_{xy}=0$ mit der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , die Rückkehr der longitudinalen Magnetisierung M_y zum Wert M_{0z} mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 .

Die Quermagnetisierung wird durch unterschiedliche Larmorfrequenzen abgebaut sowie durch Spin-Austauschprozesse der Art $\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha$.

Der Wiederaufbau von M_{0z} erfolgt durch Spinumklappprozesse von α nach β unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung, die in Bewegungsenergie der Moleküle umgewandelt wird. Diese Emission wird induziert durch zeitabhängige Magnetfelder am Kernort. Das Magnetfeld am Kernort schwankt zum Beispiel dann, wenn sich der Abstand des Kerns zu benachbarten magnetischen Momenten durch Rotation des Moleküls ändert oder wenn der Kern zwischen unterschiedlichen chemischen Umgebungen austauscht.

Nur diejenige Fourierkomponente des magnetischen Rauschens trägt jedoch zur induzierten Emission, das heißt zur longitudinalen Relaxation bei, die der Larmorfrequenz entspricht.

Daher ist ein Bewegungsprozeß nur dann Ursache der Relaxation, wenn die Geschwindigkeitskonstante k des Prozesses in der Größenordnung der Larmorfrequenz liegt.

Bei Larmorfrequenzen von 10^8 Hz kommen dafür im allgemeinen nur Rotationsbewegungen der Moleküle um sich selbst in Frage, so daß durch Messungen der longitudinalen Relaxationszeiten Rotationsgeschwindigkeiten bestimmt werden können.

Die bei den untersuchten Porphinen auftretenden Geschwindigkeitskonstanten liegen jedoch im Bereich zwischen 0 und 10^4 Hz. Um diese Konstanten über die Messung der longitudinalen Relaxationszeiten bestimmen zu können, müßte man sehr schwache Magnetfelder verwenden. Solche Messungen sind aber im allgemeinen wegen der äußerst geringen Energie- und Bestzungsunterschiede zwischen den Spinzuständen und den damit verbundenen geringen Signalintensitäten nicht möglich.

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man ein FT-NMR-Experiment durchführt, bei dem man zunächst die Magnetisierung exakt in die xy-Ebene senkrecht zum äußeren Magnetfeld B_0 bringt und anschließend ein

zweites Magnetfeld B_1 einschaltet, welches mit der Larmorfrequenz des untersuchten Kerns um die z-Achse rotiert.

Redfield⁶⁰ hat festgestellt, daß in diesem Fall der Beitrag des Äußeren Feldes B_0 zum effektiven Feld am Ort des Kerns entfällt, der Kern "sieht" also nur noch ein schwaches, collineares und statisches Magnetfeld B_1 . Er besitzt also eine effektive Larmorfrequenz $\omega_1 = \gamma B_1$.

Die Magnetisierung M entspricht nicht der Gleichgewichtsmagnetisierung in diesem schwachen Feld, die nahe bei Null liegt. M zerfällt daher mit einer charakteristischen Zeitkonstante, der longitudinalen Relaxationszeit im rotierenden Koordinatensystem, T_{1s} .

T_{1s} ist dann besonders klein, wenn ein Bewegungsmechanismus vorhanden ist, dessen Geschwindigkeitskonstante k der Frequenz ω_1 entspricht.

Zu dieser Relaxation tragen dann besonders chemische Austauschreaktionen bei. Für $\omega_1 \rightarrow 0$ geht T_{1s} in die transversale Relaxationszeit T_2 über. Das T_{1s} -Experiment zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ist also prinzipiell gleichwertig dem bekannten "Spin-Echo-Verfahren". Beide Verfahren wurden jedoch bisher nur bei Einliniensystemen angewendet. Die Verwendung der Fourier-Transform Technik erlaubt jedoch die Anwendung der T_{1s} -Methode auf Mehrliniensysteme.

Eine direkte Messung des Zerfalls von M_{xy} ist experimentell nicht möglich, da das während des Zerfalls

eingestrahlte Spin-locking-Feld jedes Empfangssignal überdeckt. Man mißt $T_{1\rho}$ daher indirekt, indem man die Dauer des Spin-locking Feldes variiert und die Amplitude des durch Fourier-Transformation gewonnenen Signals auf $I_0(t=0)$ normiert bestimmt.

Die bisherige Ableitung bezieht sich auf den sogenannten on-resonance Fall, bei dem das Magnetfeld B_1 mit der Larmorfrequenz im äußeren Feld rotiert.

Die Bloch'schen Gleichungen des $T_{1\rho}$ off-resonance Experiments, bei dem die Frequenz des Spin-locking Feldes nicht mit der Frequenz des beobachteten Signals übereinstimmt, lassen sich in geschlossener Form nicht lösen. Leipert⁶¹ nahm eine numerische Analyse vor, welche ergab, daß die im folgenden Kapitel explicit dargestellten Gleichungen für das on-resonance-Experiment anwendbar sind, wenn gilt

$$65 \text{ Grd} < \tan^{-1}(\omega_1/\Delta) .$$

Darin ist $\omega_1 = \gamma B_1$ und $\Delta = \omega - \omega_0$. Δ ist also die Frequenzdifferenz zwischen dem rotierenden Magnetfeld B_1 und der Resonanzfrequenz ω_0 . Wird die Stärke des Spin-locking Feldes B_1 kleiner als durch diese Bedingung vorgeschrieben oder der Offset Δ zu groß, so gehorcht die Zeitabhängigkeit des Zerfalls der transversalen Magnetisierung nicht mehr einer einfachen Exponentialgleichung und $T_{1\rho}$ läßt sich nicht mehr als Konstante darstellen.

Da das für die Messungen eingesetzte Bruker-CXP 100 Spektrometer mit einer Quadratur-Detektionseinheit ausgestattet war, konnte Δ im Bereich weniger Hertz gehalten werden, so daß die spin-locking Bedingung

auch bei schwachen B_1 -Feldern für alle beobachteten Signale erfüllt war. Experimentell konnte die Erfüllung der spin-locking Bedingung dadurch überprüft werden, daß bei phasenempfindlicher Detektion des FID-Signals alle Signale, für die diese Bedingung nicht erfüllt war, durch starke Phasenverschiebungen gekennzeichnet waren. Die Stärke des B_1 -Feldes wurde durch Messung der Dauer eines zur Invertierung der Magnetisierung notwendigen Signals bestimmt.

Abb.9 zeigt das Ergebnis eines $T_{1\rho}$ -Experiments des Protonensignals der β -Pyrrol Protonen von ($^1\text{H}_2$)TPP im Bereich des schnellen Austauschs.

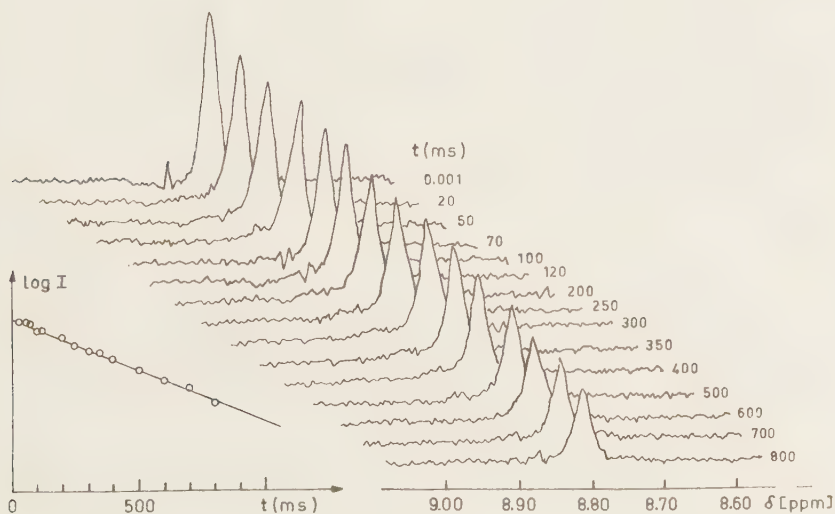


Abb.9 Selektives $T_{1\rho}$ -Experiment des koaleszierten β -Pyrrol Protonensignals von ($^1\text{H}_2$)TPP in THF- d_8 bei 290°K. I ist die Linienintensität. Der kleine Peak links des Signals entspricht der Einstrahlungsfrequenz.

2.5.1. Interpretation der T_{1g} -Messungen

Deverell et al.³⁶ haben gezeigt, daß im Falle des schnellen Austauschs zwischen zwei gleichmäßig besetzten Umgebungen, deren NMR-Signale bereits koalesziert sind, T_{1g} durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{1}{T_{1g}} = \frac{1}{T_1} + \frac{\pi^2(\nu_1 - \nu_2)^2}{2k} \cdot \frac{1}{1 + \omega_1^2/4k^2} \quad (11)$$

Dabei ist $\nu_1 - \nu_2$ die Frequenzseparation der beiden Umgebungen in Hertz und $\omega_1 = \gamma B_1$ die Frequenz des spin-locking Feldes. Der durch Gleichung (11) gegebene Einfluß von T_1 auf T_{1g} wurde durch Messungen der T_1 -Zeiten der beobachteten Signale bei den jeweiligen Temperaturen mittels einer konventionellen 180 Grd- τ -90 Grd Sequenz bestimmt⁴⁵. $1/T_{1g} - 1/T_1$ ist dann nur noch von $\nu_1 - \nu_2$ und k abhängig.

Eine Auftragung von $(1/T_{1g} - 1/T_1)$ gegen B_1 ergibt eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $2k$ und der Höhe

$$\frac{\pi^2(\nu_1 - \nu_2)^2}{2k} \quad \bullet$$

Abb. 10 zeigt einige typische Kurven für die T_{1g} -Abhängigkeit von B_1 in diesem Bereich des schnellen Austauschs.

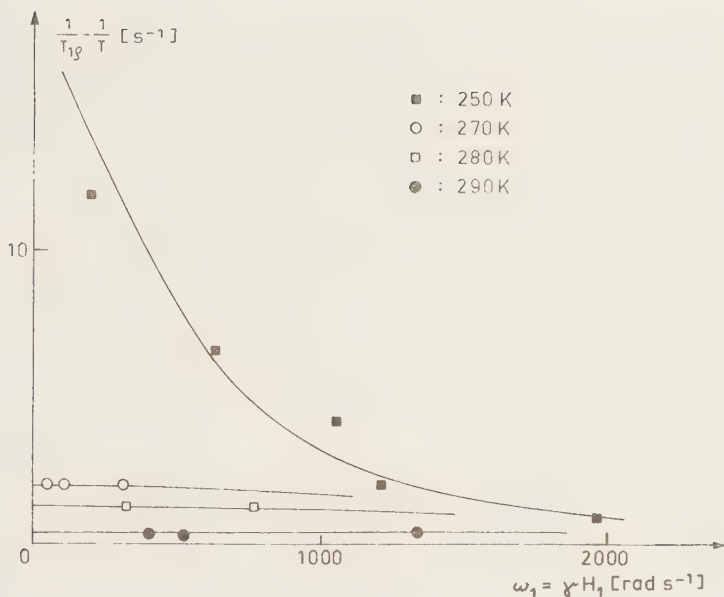


Abb.10 $1/T_{1\rho} - 1/T_1$ als Funktion der Stärke des spin-locking Feldes B_1 im Bereich des schnellen Austauschs. ■, 250K; ○, 270K; □, 280K; ●, 290K. Als Lösungsmittel wurde THF- d_8 verwendet.

$V_1 - V_2$ und k lassen sich aus den experimentellen Daten mittels einer least-square-fit prozedur ermitteln.

Aus Abb.10 läßt sich erkennen, daß im Falle des sehr schnellen Austauschs, wenn k und damit die Halbwertsbreite der Kurve sehr groß wird, T_{1g} nicht mehr sehr stark von der B_1 -Feldstärke abhängt. In diesem Falle läßt sich lediglich der Quotient $(v_1 - v_2)^2/k$ aus den T_{1g} -Messungen ermitteln. Da $v_1 - v_2$ aus Tieftemperaturmessungen jedoch hinreichend genau bekannt ist, läßt sich auch hier die Geschwindigkeitskonstante zuverlässig bestimmen. Die Grenze der T_{1g} -Methode zur Bestimmung großer Geschwindigkeitskonstanten ist erst dann erreicht, wenn der Beitrag des Austauschprozesses zu T_{1g} kleiner wird als der Effekt durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 , wenn also T_1^{-1} beträchtlich größer ist als $\pi^2(v_1 - v_2)^2/2k$.

Dieser Fall ist für die untersuchten Porphine mit typischen Werten von $T_1^{-1}(310K) \approx 0.5 \text{ s}^{-1}$ und $v_1 - v_2 = 20 \text{ Hz}$ für Geschwindigkeitskonstanten von der Größenordnung $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ gegeben.

Die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten durch Messung der T_1 -Relaxationszeiten von Signalen im Bereich des langsamen Austauschs, das heißt unterhalb des Koaleszenzpunktes ist in der Literatur bisher nicht bekannt. T_{1g} ist in diesem Bereich von der Stärke des B_1 -Feldes unabhängig. Es hat daher den selben Betrag wie T_2 . Daraus läßt sich die Geschwindigkeitskonstante k leicht berechnen als

$$k = 1/T_{1g} - 1/T_1 .$$

In Bereichen, in denen k in der Größenordnung von

$1/T_1$ liegt, ist die $T_{1\rho}$ -Methode daher eine Alternative zu der saturation-transfer Methode von Forsen und Hoffmann³⁷ oder vergleichbarer Pulsmethoden⁶²⁻⁶⁴.

Abb.11 zeigt die Ergebnisse eines repräsentativen $T_{1\rho}$ -Experiments im Bereich des langsamen Austauschs.

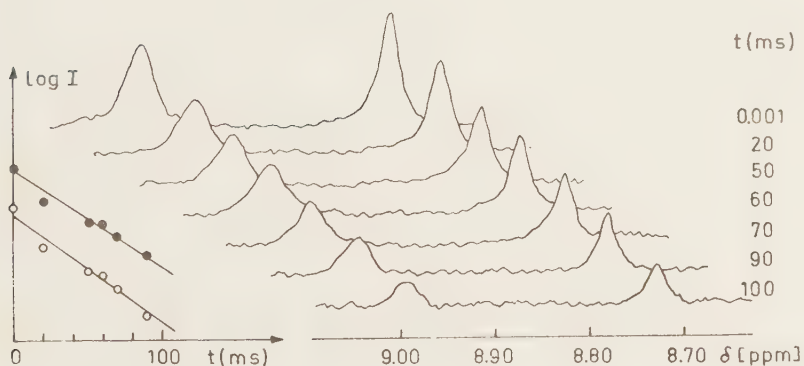


Abb.11 Selektive $T_{1\rho}$ -Messung der Signale der β -Pyrrol Protonen H_1 und H_2 in TPP bei 184 K in $THF-d_8$. Die Einstrahlungsfrequenz des B_1 -Feldes liegt zwischen den Signalen. I ist die Signalintensität.

2.6. Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten mittels selektiver Anregung

Es sei ein System gegeben mit zwei miteinander austauschenden Kernumgebungen, das heißt NMR-Signalen gemäß Abb. 11. Invertiert man die Magnetisierung einer Umgebung durch einen selektiven 180° Puls, so wird durch Austausch auch die Magnetisierung der anderen Umgebung verändert⁶⁵.

Durch Beobachtung der Magnetisierungen nach einer Zeit τ mit Hilfe eines nicht-selektiven 90° Grd-Pulses kann man prinzipiell die Geschwindigkeitskonstanten messen⁶⁵.

Es wurde versucht, diese Methode auf die β -Pyrrol Protonensignale anzuwenden. Diese Signale liegen sehr nahe beieinander. Da ein B_1 -Feld umso schwächer gewählt werden muß, je selektiver der Puls sein soll, konnte eine selektive Invertierung eines der beiden β -Pyrrol Protonensignale nur mit äußerst schwachen B_1 -Feldern erfolgen.

Es stellte sich heraus, daß das B_1 -Feld so schwach gewählt werden mußte, daß die zur Invertierung notwendige Dauer des 180° Grd Pulses von der Größenordnung $\tau = k^{-1}$ war.

In diesem Fall findet schon während der Dauer des Invertierungspulses eine nicht mehr vernachlässigbare Übertragung der Magnetisierung auf den nicht angeregten Zustand statt. Die daraus resultierende Komplizierung

der Zeitabhängigkeit der Signalintensitäten erlaubte keine Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten nach dieser Methode.

2.7. IR-Spektren

Die Messung der IR-Spektren erfolgte auf einem PE-325 IR-Spektrometer in Zweistrahltechnik. Die gemessenen Spektren konnten in digitalisierter Form in einen externen Speicher übertragen werden, welcher an einen HP 9845 A Tischcomputer angeschlossen werden konnte. Mit Hilfe dieses Rechners war es möglich, die IR-Spektren zu akkumulieren sowie eine Nulllinienkorrektur durch Subtraktion des Spektrums des reinen Lösungsmittels durchzuführen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren von TPP wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. Hellma Küvetten entwickelt, welche eine Spektrenaufnahme unter denselben Bedingungen wie die Aufnahme der NMR-Spektren erlaubte, nämlich unter Luftabschluß bei Verwendung hochreinen Lösungsmittels. Abb. 12 zeigt einen Schnitt durch die Küvette in Seitenansicht.

Die Spektren wurden in dem Bereich von 2000cm^{-1} bis 3500cm^{-1} vermessen. Die verwendeten Küvetten hatten Fenster aus Silizium, welches in diesem Bereich keine nennenswerten IR-Signale zeigt. Die Dicke der Siliziumfenster betrug 1 mm, die Schichtdicke 0.5 mm.

Das mit der Küvette verbundene Vorratsgefäß (siehe Abb.4) enthielt die Lösung der untersuchten Substanz in CCl_4 .

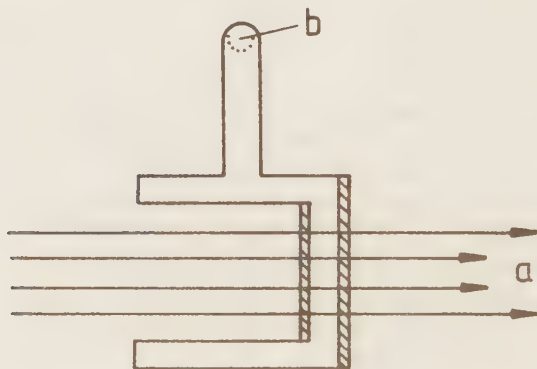


Abb.12 Schnitt durch die IR-Küvette (Seitenansicht)

a : Strahlengang

b : Anschluß zum Vorratsgefäß

Die Messungen wurden folgendermaßen vorgenommen:
Zunächst wurden nach dem in Kap.2.2.3. beschriebenen
Verfahren zwei gleiche Probengefäße vorbereitet,wobei

das eine reines Lösungsmittel, das andere eine Lösung des Porphins in CCl_4 im Lösungsmittel enthielt.

Aus dieser Lösung wurde mit Hilfe der freeze-pump Technik Lösungsmittel in die Meßkammer überdestilliert. Auf diese Weise konnte durch Aufnahme des Differenzspektrums reines Lösungsmittel gegen reines Lösungsmittel in Zweistrahl-technik experimentell die Nulllinie des Spektrums bestimmt werden.

Anschließend wurde durch Umgießen die Meßküvette mit der Lösung der untersuchten Substanz in CCl_4 gefüllt und das Spektrum der Substanz aufgenommen.

Jedes Spektrum wurde fünf-fach akkumuliert. Der Wellenzahl-vorschub betrug 1cm/s , die Meßtemperatur wurde auf 30°C thermostatisiert. Abb.13 zeigt die IR-Spektren zweier sich im Deuterierungsgrad unterscheidender Lösungen von TPP in CCl_4 .

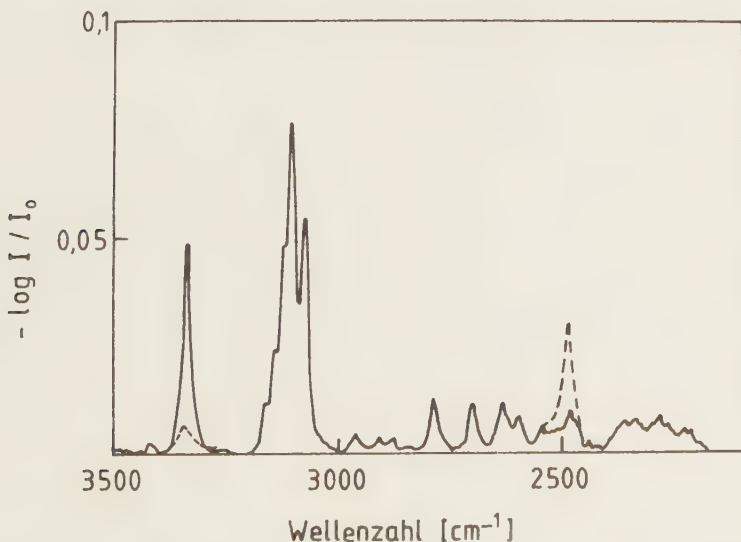


Abb.13 IR-Spektren zweier sich im Deuterierungsgrad unterscheidender Lösungen von TPP in CCl_4 . Die gestrichelten Linien zeigen die NH- bzw ND-stretching Signale der stärker deuterierten Probe.

Die Signale der NH- bzw ND- stretching Schwingung⁶⁶ liegen bei 3315 cm^{-1} bzw 2478 cm^{-1} . Das Isotopenverhältnis $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}}$ der beiden Frequenzen von 1.34 entspricht dem von Novak⁶⁷ gegebenen Wert für eine schwache NH...N Brücke mit einem ausgeprägten Doppel-minimumpotential.

Die geringe Linienbreite der Signale zeigt, daß das Wasserstoff- bzw Deuteriumatom jeweils an einem Stickstoffatom lokalisiert ist und nur sehr schwach wasserstoffbrückengebunden sein kann. Eine starke Wasserstoffbrückenbindung zeigt durch Ankopplung an andere Schwingungen eine starke Verbreiterung des Signals der stretching-Schwingung.

Im Falle einer Wasserstoffbrückenbindung sollte die NH/ND Valenzschwingung zudem Verbreiterungen oder Aufspaltungen zeigen, die durch Kopplung mit der intermolekularen H-Brückenschwingung verursacht sind.

3. ERGEBNISSE

Die Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten mittels Linienformanalyse der Signale der β -Pyrrolprotonen H_1 und H_2 der untersuchten Porphine ist im Bereich von ca. -80°C bis 30°C möglich. Eine Untersuchung dieser Signale liefert aber keinen Aufschluß darüber, ob der beobachtete Austauschprozeß inter- oder intramolekular verläuft, da beide Austauschmechanismen die gleiche Änderung der Linienform mit der Austauschgeschwindigkeit zur Folge haben.

Allerdings deutet der Befund, daß die Geschwindigkeitskonstanten vom Lösungsmittel unabhängig sind, auf einen intramolekularen Austauschprozeß hin.

Eindeutigen Aufschluß über den Mechanismus der Protonenwanderung liefert eine Beobachtung des Signals der inneren Protonen von ^{15}N -substituierten Porphinen.

In diesem System führt ein intermolekularer Austausch zu einer Entkopplung der ^1H - und ^{15}N -Spins, während intramolekularer Austausch eine Kopplung der Protonen zu allen vier Stickstoffatomen zur Folge hat.

Dies gilt zwar prinzipiell auch für den Fall des ^1H - ^{14}N Spinsystems. Wie in Kap. 2.3.1.2. ausgeführt, ist auf Grund des Quadrupolmoments der ^{14}N -Kerne die Quadrupolrelaxation in diesem System jedoch schneller als der Austauschprozeß und dieser dadurch nicht beobachtbar.

Abb.7,S.32 zeigt repräsentative Spektren für das $^1\text{H}_2^{15}\text{N}_4$ -Spinsystem in ^{15}N -substituiertem TPP.

Man sieht,daß das Signal bei tiefer Temperatur aus einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von 101 Hz besteht.Bei hoher Temperatur besteht das Signal aus einem scharfen Pentett mit einem Linienabstand, der $1/4$ der Kopplungskonstante entspricht.Zwischen den Linien des Pentetts sind die Quartettlinien der Species $^1\text{H}_2^{14}\text{N}_1^{15}\text{N}_3$ -TPP zu erkennen.

Eine Entkopplung der ^1H - und ^{15}N -Kerne findet also in der NMR-Zeitskala nicht statt.Die intermolekulare Austauschrate beträgt folglich maximal 1 s^{-1} bei 323 K,die Untergrenze der Bestimmbarkeit von Geschwindigkeitskonstanten mittels Linienbreitenkinetik in diesem System.

Die maximale Geschwindigkeitskonstante für einen intermolekularen Austausch ist dann gegeben,wenn der eigentliche Austauschschritt keine Aktivierungsenergie erfordert.Die observable Austauschrate ist dann diffusionskontrolliert und ist proportional zu $T/\eta^{3/4}$,wobei T der absoluten Temperatur und der Viskosität des Lösungsmittels entspricht.

Der Quotient T/η ist proportional zu $\exp(8a/T)$, wobei a für organische Lösungsmittel zwischen 1000 und 1500 K^{68} liegt.

Die intermolekulare Austauschrate ist damit durch $k_{\text{inter}} = 24 \exp(10^{-3}/T)$ gegeben und liegt,wie an Hand der in Tab.2-4 gegebenen Austauschraten leicht überprüft werden kann,im gesamten Temperaturbereich deutlich unter den beobachteten Geschwindigkeitsraten.

Diese müssen daher ausschließlich einem intramolekularen Austauschprozeß zugeschrieben werden.

Anders liegt der Fall in Proben von ^{15}N -substituiertem TPP in CDCl_3 , welche längere Zeit Tageslicht ausgesetzt waren. Hier verbreitert das anfänglich beobachtete Pentett im Verlauf weniger Stunden zu einem einzigen, sehr breiten Signal, dessen Halbwertsbreite auf eine intermolekulare Austauschrate $k_{\text{inter}} = 100 \text{ s}^{-1}$ bei 28°C schließen läßt.

Das daraus resultierende Geschwindigkeitsgesetz $k_{\text{inter}} = 2500 \exp(10^{-3}/T)$ zeigt, daß k_{inter} bei hohen Temperaturen kleiner als der Fehler von k_{obs} ist und daher vernachlässigt werden kann. Bei tiefen Temperaturen jedoch wird k_{inter} größenordnungsmäßig gleich k_{intra} , was zu einem Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien des intramolekularen Austauschs führt^{20,24,26}.

Die Abbildungen 14-16 zeigen die Arrhenius-Diagramme der HH-, HD- und DD-Species der drei untersuchten Porphine. Die Arrhenius-parameter wurden aus den experimentellen Daten mit Hilfe einer non-linear-least-square-fit Prozedur bestimmt.

Wie die Abbildungen zeigen, wird die Geschwindigkeitskonstante der Protonenwanderung der HH-Species der drei Porphine bei tiefer Temperatur unterhalb von ca. -70°C temperaturunabhängig. Die Größe der temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten ist für die drei untersuchten Porphine geringfügig, aber signifikant unterschiedlich.

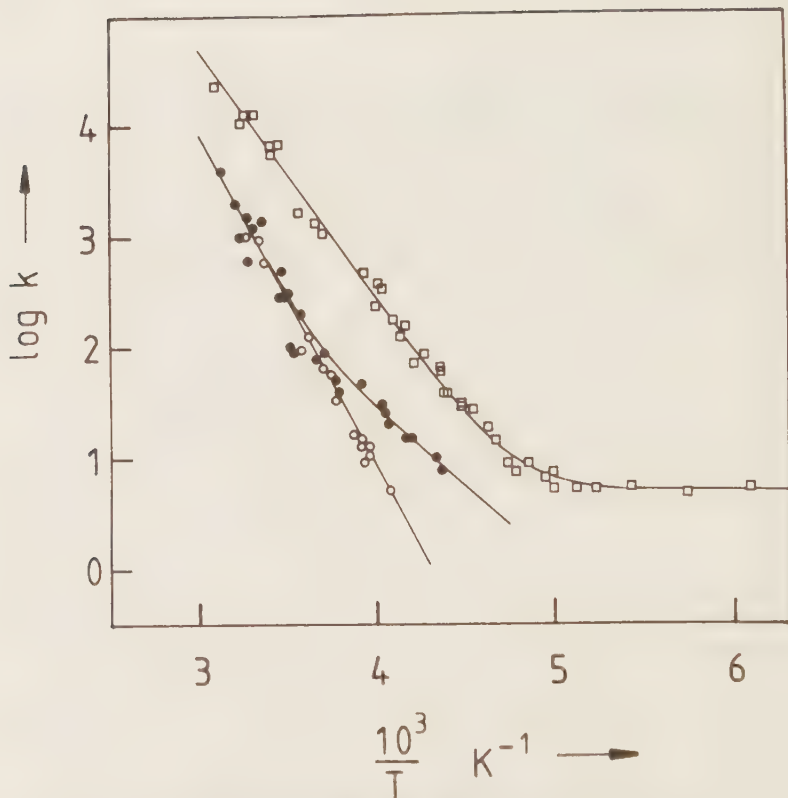


Abb.14 Arrheniusdiagramm für den Protonenaustausch in $(^1\text{H}_2)\text{TPP}$ (obere Kurve), $(^1\text{H}^2\text{H})\text{TPP}$ (mittlere Kurve) und $(^2\text{H}_2)\text{TPP}$ (untere Kurve).

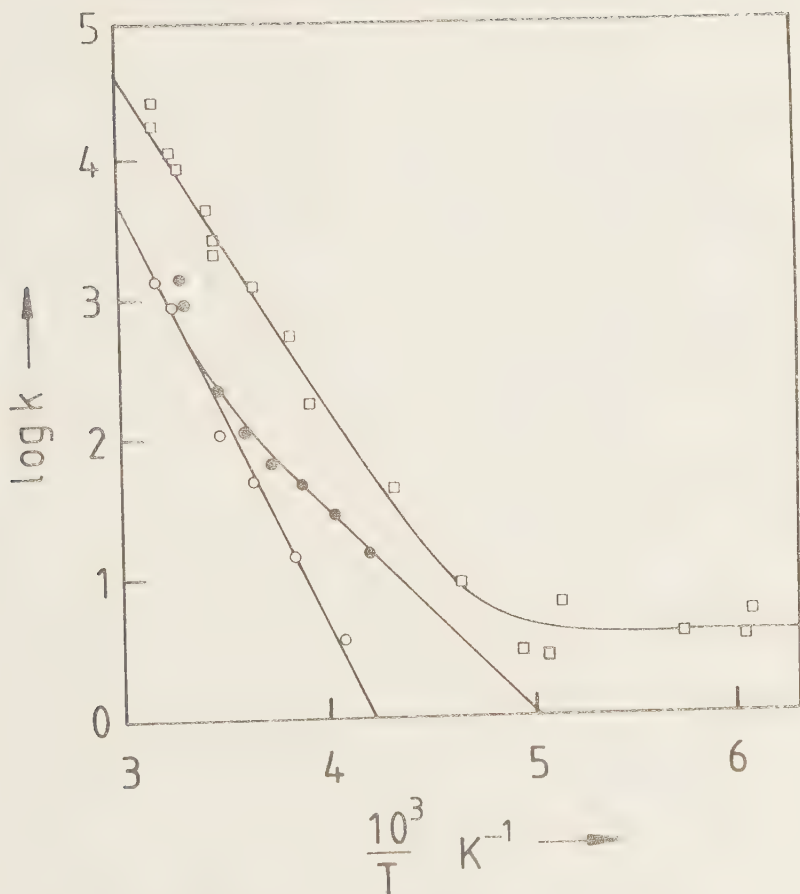


Abb.15 Arrheniuskurve für den Protonenaustausch in $(^1\text{H}_2)(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$ (obere Kurve), $(^1\text{H}^2\text{H})(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$ (mittlere Kurve) und $(^2\text{H}_2)(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$ (untere Kurve).

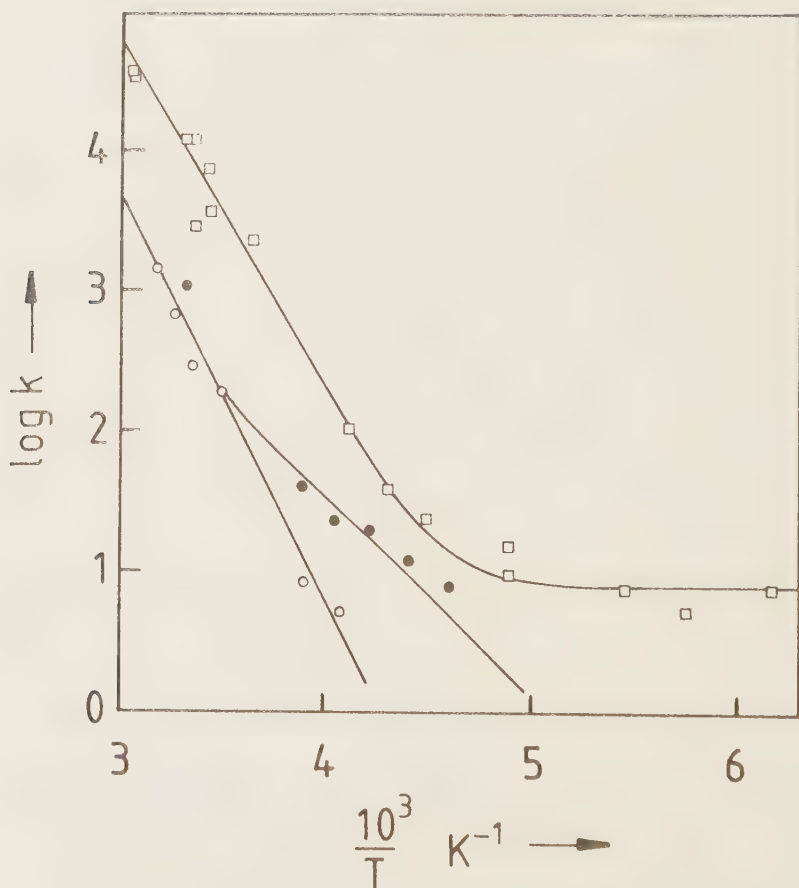


Abb.16 Arrheniuskurve für den Protonenaustausch in $(^1\text{H}_2)(\text{CN})_4\text{TPP}$ (obere Kurve), $(^1\text{H}^2\text{H})(\text{CN})_4\text{TPP}$ (mittlere Kurve) und $(^2\text{H}_2)(\text{CN})_4\text{TPP}$ (untere Kurve).

In diesem Bereich ist die Verbreiterung der NMR-Signale der β -Pyrrol Protonen auf Grund der Protonenwanderung von der Größenordnung der natürlichen Linienbreite. Diese ist in den untersuchten Substanzen vor allem durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 bestimmt. Die Messungen der T_1 -Zeiten in diesem Bereich ergaben keinen Einfluß der Deuteriumsubstitution auf T_1 .

Dies war auch zu erwarten, da auf Grund des großen Abstands von 5 Å der inneren Protonen von den β -Pyrrol Protonen keine Änderung der magnetischen Umgebung der β -Pyrrolprotonen bei Deuteriumsubstitution eintritt, wenn man von der direkten Kopplung $J_{\text{NH-H}_1}$ absieht.

Dies wird dadurch bestätigt, daß im Bereich sehr schnellen Austauschs die Linien der β -Pyrrolprotonen der HH-, HD- und DD-Species der Porphine dieselbe Breite aufweisen.

Man kann daher in dem Temperaturbereich, in dem die Geschwindigkeitskonstante k^{DD} des Austauschs der Deuteronen in den DD-Species $\ll 1$ wird und daher kein Einfluß des Austauschprozesses auf die Linienbreite dieser Species zu erwarten ist, die Linienbreite der β -Pyrrol Protonen H_2 der DD-Species der natürlichen Linienbreite der β -Pyrrol-Protonen H_2 der HH-Species gleichsetzen.

Die Signale der Protonen H_1 sind zusätzlich um den Betrag $J_{H_1/\text{NH}}$ verbreitert.

Die beobachtete Austauschverbreiterung in den HH-Species bei tiefer Temperatur liegt dann bei 1.6 - 1.8 Hz

unabhängig von der Temperatur.

Die Existenz eines temperaturunabhängigen Austauschprozesses wird durch die Beobachtung des Signals der β -Pyrrol Protonen in ^{15}N -substituierten Porphinen bestätigt. Während die DD-Species dieser Substanzen eine Kopplung des den H_1 -Protonen zugeordneten Signals mit den ^{15}N -Kernen zeigen, deren Kopplungskonstante 3.2 Hz beträgt, ist das entsprechende Signal der HH-Species ein einzelnes, austauschverbreitertes Signal.

Die Tatsache, daß die Verschmelzung der beiden Signale auf einen Austauschprozeß zurückzuführen ist und nicht auf einen anderen Relaxationsprozeß, wird dadurch bestätigt, daß im Bereich sehr schnellen Austauschs die β -Pyrrol Protonensignale sowohl der DD- als auch der HH-Species eine Aufspaltung von $\Delta\nu = 1.6$ Hz gleich der halben Kopplungskonstante der $^1\text{H}_1/^{15}\text{N}$ Kopplung zeigen.

Die sicherste Methode, die Geschwindigkeitskonstante im Bereich des langsamen Austauschs zu bestimmen, ist die $T_{1\rho}$ -Methode, welche bei bekannter longitudinaler Relaxationszeit T_1 die Geschwindigkeitskonstante unmittelbar als Differenz von $1/T_{1\rho}$ und $1/T_1$ liefert.

Die Feldstärke des H_1 -Feldes wurde für die Messungen zwischen 400 rad s^{-1} und 2000 rad s^{-1} variiert. Wie erwartet ist $T_{1\rho}$ in diesem Bereich von der Feldstärke unabhängig.

Die Differenz $1/T_{1\rho} - 1/T_1$ zeigte in dem beobachteten

Temperaturintervall im Gegensatz zu den Relaxationszeiten T_{1g} und T_1 selbst keine Temperaturabhängigkeit und hat denselben Betrag wie die durch Linienbreitenkinetik gewonnene temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante k_o^{HH} .

Messungen der deuterierten Proben ergaben für die Differenz $1/T_{1g} - 1/T_1$ den Wert Null, da in diesem Bereich $k^{DD} \ll 1$ ist.

Die Arrheniuskurven des Protonenaustauschs der HH-Species der drei Porphine sind daher darzustellen als Überlagerung eines temperaturunabhängigen Terms k_o^{HH} und eines temperaturabhängigen Anteils nach

$$k_{obs}^{HH} = k_o^{HH} + k_1^{HH} \exp(-E_1^{HH}/RT) \quad (12)$$

Die Bestimmung der Größen k_o^{HH} , k_1^{HH} und E_1^{HH} erfolgte mit Hilfe einer non-linear-least-square-fit Prozedur.

Tabelle 5 gibt die entsprechenden Größen der drei untersuchten Porphine.

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter der einzelnen Porphine zeigt, daß diese im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmen.

Die Arrheniuskurven der DD-Species der drei untersuchten Porphine lassen sich mit Hilfe der Gleichung

$$k_{obs}^{DD} = k_2^{DD} \exp(-E_2^{DD}/RT) \quad (13)$$

beschreiben. Auch für diesen Prozeß ist kein Einfluß

des Substituenten auf die Austauschrate zu beobachten.

Die Abwesenheit eines temperaturunabhängigen Austauschprozesses für die DD-Species wurde durch T_1 - Messung bei -60°C nachgewiesen, wo T_{1g} gleich T_1 ist und keinerlei Anzeichen für einen Austauschprozeß beobachtet werden konnten.

Die Linearität der Arrheniuskurve darf daher auch über den in Abb. 14-16 gezeigten Bereich als gesichert angenommen werden.

Einen völlig anderen Verlauf zeigt die Arrheniuskurve des Protonenaustauschs der HD-Species der untersuchten Porphine.

Wie aus den Diagrammen zu ersehen ist, stimmt ihr Verlauf im oberen Temperaturbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit völlig mit dem Verlauf der Arrheniuskurve der DD-Species überein, weicht dann immer stärker von dieser ab, um schließlich in eine Gerade überzugehen, deren Steigung die Hälfte des Betrags der Steigung der Arrheniuskurve des Austauschs der DD-Species aufweist.

Der Verlauf dieser Kurve läßt sich daher als Überlagerung zweier Terme beschreiben, die beide eine Temperaturabhängigkeit mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien zeigen:

$$k_{\text{obs}}^{\text{HD}} = k_1^{\text{HD}} \exp(-E_1^{\text{HD}}/RT) + k_2^{\text{HD}} \exp(-E_2^{\text{HD}}/RT) \quad (14)$$

Auch für k^{HD} läßt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Einfluß des Substituenten auf die Reaktionsrate feststellen.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten des Protonenaustauschs und NMR-Parameter der HH-Species

A) TPP

T/K	Methode	Lösungs- mittel	δ /p.p.m.	T_1^{-1} /s $^{-1}$	k/s $^{-1}$
323	2	C	-	-	25 000
308	3 ^a	A	-	-	11 400
306	5	C	0.219 ^x	0.62	13 400
301	3	A	-	-	13 433
293	5	C	0.226 ^x	0.66	6 093
293	2	C	-	-	7 000
290	5	C	0.227 ^x	-	7 240
280	5	C	0.233 ^x	0.87	1 740
273	2	C	-	-	1 400
270	5	C	0.238 ^x	0.87	1 120
254	1	D	0.045 ^x	-	489
250	5	C	0.25±0.03	1.06	243
249	1	A	0.174 ^x	-	389
248	1	C	0.195 ^x	-	355
244	1	B	0.220 ^x	-	180
241	1	C	0.250 ^x	-	129
240	5	C	0.26±0.03	1.09	166
237	1	C	0.250 ^x	-	74.1
234	1	B	0.220 ^x	-	89.5
229	1	D	0.105 ^x	-	62.3
229	1	A	0.078 ^x	-	66.0
228	1	B	0.219 ^x	-	40.5
227	1	A	0.175 ^x	-	40.5
223	2	C	-	-	30.0
223	1	B	0.220 ^x	-	32.0
220	1	D	0.123 ^x	-	28.2
216	1	C	0.263 ^x	-	20.0
214	1	D	0.127 ^x	-	15.2
211	1	B	0.224	-	9.4
209	1	D	0.130	-	7.9
206	1	C	0.275	-	9.3
202	1	B	0.220	-	7.2
200	1	A	0.073	-	7.9
200	1	D	0.143	-	5.5
195	1	D	0.153	-	5.5
191	1	D	0.161	-	5.5
184	4,1	C	-	1.5±0.2	5.8
174	4,1	C	-	1.6±0.2	5.1
164	4,1	C	-	1.8±0.2	5.7

δ ist die Differenz der chemischen Verschiebungen der β -Pyrrol-signale H_1 und H_2 (Abb.1); T_1 die longitudinale Relaxationszeit dieser Signale.

1 : Linienbreitenkinetik der H_1/H_2 -Signale

2 : Linienbreitenkinetik der inneren Protonen in ^{15}N -substituiertem TPP

3 : Linienbreitenkinetik der ^{13}C -Signale der -Pyrrol- ^{13}C -Atome

4 : T_1 -Verfahren für langsamen Austausch

5 : T_1 -Verfahren für schnellen Austausch

A, CDCl_3 ; B, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1 ; C, THF-d_8 ; D, Toluol- d_8

^aWert aus Ref.(24), ^xextrapolierter Wert.

B) $(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$

T/K	Methode	Lösungs- mittel	$\delta/\text{p.p.m.}$	T_1^{-1}/s^{-1}	k/s^{-1}
314	1	C	0.211 ^x	-	20 000
313	1	C	0.212 ^x	-	29 000
306	1	C	0.217 ^x	-	13 000
303	2	C	-	-	10 000
291	1	C	0.224 ^x	-	5 000
288	2	C	-	-	3 000
288	1	C	0.227 ^x	-	2 400
274	1	C	0.243 ^x	-	1 400
260	1	C	0.248 ^x	-	600
245	1	C	0.254 ^x	-	200
231	1	C	0.257 ^x	-	48
215	1	C	0.263 ^x	-	10
202	1	C	0.266	-	3.2
196	1	C	0.268	-	2.8
194	2	C	-	-	8.0
194	1	C	0.270	-	5.0
184	4	C	-	1.8±0.2	3.9
165	1	C	0.288	-	4.0

C) $(\text{CN})_4\text{TPP}$

T/K	Methode	Lösungs- mittel	$\delta/\text{p.p.m.}$	T_1^{-1}/s^{-1}	k/s^{-1}
328	2	A	-	-	39 800
327	1	A	0.222 ^x	-	32 700
301	2	A	-	-	13 000
298	1	C	0.290 ^x	-	12 000
297	2	A	-	-	3 000
292	1	A	0.222 ^x	-	7 950
290	2	A	-	-	4 000
243	2	A	-	-	110
232	2	A	-	-	40
222	2	A	-	-	25
205	2	A	-	-	16
205	2	A	-	-	10
193	4	C	-	1.5±0.2	4.8
183	1	C	0.290	-	8
162	1	C	0.290	-	8

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten des Protonenaustauschs und NMR-Parameter der HD-Species

A) TPP

T/K	Lösungs- mittel	J_{NH}/Hz	k/s^{-1}	K
319	C	96.4	3 980	1.27
311	C	96.8	1 995	2.72
309	C	96.8	1 000	1.5
306	C	97.0	1 500	5.61
305	C	96.9	600	5.6
302	C	97.1	1 200	1.5
298	A	96.4	4 000	2.7
290	C	97.3	290	5.6
288	A	97.2	480	5.6
288	C	97.6	290	5.6
286	C	97.6	300	5.6
284	C	97.8	100	5.6
282	C	97.6	90	4.2
280	A	97.7	200	5.6
279	A	97.5	200	5.6
273	C	98.2	80	5.6
270	A	97.6	90	5.6
265	A	98.6	50	2.7
264	C	98.7	40	5.6
255	A	99.0	47	2.7
248	A	99.2	30	4.2
247	A	99.2	25	2.7
246	C	99.6	20	4.2
240	A	99.6	15	5.6
238	A	99.6	15	5.6
231	C	100.1	10	5.6
229	A	100.2	8	2.7

Fehler: $K = \pm 5$

B) $(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$

T/K	Lösungs- mittel	J_{NH}/Hz	k/s^{-1}
303	A	98.9	1 510
301	A	97.9	1 000
288	A	97.9	240
278	A	98.4	120
268	A	97.9	70
258	A	98.8	50
248	A	99.6	30
238	A	100.0	16

G) $(\text{CN})_4\text{TPP}$

T/K	Lösungs- mittel	J_{NH}/Hz	k/s^{-1}
301	A	96.4	1 100
257	A	100.1	41
247	A	99.3	23
237	A	101.2	20
227	A	101.1	12
217	A	100.5	8

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten des Protonenaustauschs und NMR-Parameter der DD-Species

A) TPP

T/K	Methode	Lösungs- mittel	$\delta/\text{p.p.m.}$	T_1^{-1}/s^{-1}	k/s^{-1}
305	1	C	0.218 ^x	-	1 050
299	1	C	0.222 ^x	-	1 000
296	1	C	0.230 ^x	-	602
288	1	C	0.228 ^x	-	310
279	1	D	0.041	-	100
276	1	D	0.040	-	128
270	1	A	0.174	-	67.3
267	1	D	0.059	-	60.0
265	1	C	0.244	-	34.7
258	1	D	0.070	-	17.0
255	1	C	0.240	-	15.1
255	1	A	0.258	-	12.9
254	1	C	0.249	-	10.0
252	1	D	0.070	-	11.0
252	1	A	0.159	-	12.9
245	1	C	0.253	-	5.3
213	4	A	-	2.0±0.2	0.3

B) $(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$

T/K	Methode	Lösungs- mittel	$\delta/\text{p.p.m.}$	k/s^{-1}
314	1	A	0.210 ^x	1 500
306	1	A	0.217 ^x	1 000
287	1	A	0.227 ^x	120
274	1	A	0.232 ^x	55
260	1	A	0.254	16
245	1	A	0.248	4
228	1	A	0.257	-
214	1	A	0.263	-
202	1	A	0.268	-
195	1	A	0.270	-
165	1	A	0.288	-

C) $(\text{CN})_4\text{TPP}$

Lösungsmittel: CDCl_3

Methode : A

$\delta/\text{p.p.m.}$: 0.222

T/K	k/s^{-1}
314	1 510
306	700
298	300
286	200
256	9
245	5.5

Tabelle 5 Kinetische Parameter der Protonenbewegung in

(I) TPP, (II) $(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$, (III) $(\text{CN})_4\text{TPP}$

Substanz	k_0^H/s^{-1}	$\ln k_1^{HH}$	$\ln k_2^{DD} = \ln k_2^{HD}$	$\ln k_1^{HD}$	$(k_{\text{obs}}^{HH}/k^{DD})_{298K}$ $= (k_{\text{obs}}^{HH}/k^{HD})_{298K}$
----------	-----------------------	----------------	-------------------------------	----------------	--

I	5.0 ± 0.5	26.5 ± 1	29.7 ± 0.7	17.0 ± 1	11.1 ± 3
II	4.0 ± 1	27.2 ± 1	29.7 ± 1.5	17.0 ± 1	9.0 ± 2
III	8.0 ± 0.5	28.3 ± 1	28.2 ± 1.5	17.0 ± 1	15.0 ± 5

Substanz	$E_1^{HH}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_2^{DD} = E_2^{HD} = 2E_1^{HD}/\text{kJ mol}^{-1}$
----------	-------------------------------	--

I	43.4 ± 1.3	57.3 ± 1.3
II	45.8 ± 1.6	58.5 ± 2
III	47.9 ± 2.2	55.1 ± 2.2

4. DISKUSSION

Obwohl die Phenylringe und das Porphingerüst nicht in einer Ebene liegen⁶⁹⁻⁷¹, weiß man, daß die elektronische Struktur des aromatischen Systems sehr stark durch die Einführung von Substituenten in die para-Stellung der Phenylringe verändert wird^{31,72-75}.

Daher sollten Substituenten auch die Energiebarriere und damit die Kinetik der Wasserstoffwanderung in TPP beeinflussen.

Umso mehr überrascht es, daß bei den vorliegenden Untersuchungen zwar ein schwacher Einfluß des Substituenten auf die temperaturunabhängigen Austauschraten k_o^{HH} gefunden wurde, sämtliche aktivierten Prozesse jedoch vom Substituenten unabhängige Aktivierungsparameter zeigten.

Selbst völlig asymmetrisch substituierte Porphine zeigen in dem von Irving et al²² beobachteten Temperaturbereich, in dem die Austauschrate von aktivierten Prozessen bestimmt ist, gleiche Geschwindigkeitskonstanten wie die in dieser Arbeit gemessenen Austauschraten k_1^{HH} .

Die von Eaton und Eaton²⁸ vorgeschlagene Erklärung, den Protonenaustauschprozeß mit Hilfe der Eyringschen Theorie des Übergangszustandes als aktivierten Prozeß zu betrachten, muß schon deswegen als falsch betrachtet werden, als die beobachteten großen Differenzen der

Aktivierungsenergien $E_a^{DD} - E_a^{HH}$ im Rahmen dieser Theorie nur durch Annahme eines dissoziativen Prozesses unter vollständiger Lösung der N-H Bindung beider Protonen erklärt werden könnte. Ein solcher dissoziativer Prozeß sollte sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Substituenten abhängige Geschwindigkeitskonstanten zur Folge haben, was im krassen Widerspruch zu den vorliegenden Ergebnissen steht.

Zudem zeigen die IR-Spektren scharfe Linien für die NH- und ND- stretching Bande. Dies steht im grundsätzlichen Widerspruch zur Theorie des Übergangszustandes, welche eine Quantisierung von Energiezuständen beiderseits der Potentialbarriere nicht kennt.

Völlig unzureichend erweist sich die Theorie des Übergangszustandes zur Erklärung des temperaturunabhängigen Teils der Arrheniuskurve der HH-Species und des Verlaufs der Arrheniuskurve der HD-Species.

Da auf Grund der Variation der Lösungsmittel, der Anwendung mehrerer unabhängiger Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Reinheit der untersuchten Proben sicher gestellt ist, daß die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher untersuchter Substanzen ausschließlich von einem intramolekularen Prozeß ohne jegliche Beteiligung von intermolekularen Reaktionen herrühren, muß eine Theorie gesucht werden, welche die Arrheniuskurven der HH-, HD- und DD-Species aller untersuchter Porphine mit Hilfe desselben Mechanismus zu erklären vermag.

Die Beobachtung eines nichtlinearen Verlaufs der Arrheniuskurve deutet auf das Auftreten eines quantenmechanischen Tunneleffekts hin.

Über das Auftreten eines Tunneleffekts bei Protonenübertragungsreaktionen existiert eine umfangreiche Literatur, welche in mehreren Review-Artikeln ausführlich behandelt wird^{34,76-81}.

Der Tunneleffekt als Reaktionsmechanismus wurde für Protonenaustauschreaktionen zuerst von Bell³⁴ auf Grund der Abweichungen der kinetischen Daten des Protonenaustauschs von mit Hilfe semiklassischer Berechnungen festgesetzter Grenzen berechnet. Die für die Behandlung des vorliegenden Problems relevanten Kriterien sind dabei :

- a) Ein Quotient der Frequenzfaktoren A^H/A^D , der außerhalb von $2 = A^H/A^D = 1/2$ liegt.
- b) Ein abnormal großer kinetischer Isotopeneffekt k^H/k^D . Geht man davon aus, daß im Übergangszustand einer durch die Theorie des Übergangszustands beschriebenen Reaktion die Differenz der Aktivierungsenergien $E_a^H - E_a^D$ gleich der Differenz der Nullpunktenergien der H- und der D- stretching Schwingung sind, so muß man als Obergrenze eines normalen Isotopeneffekts einen Wert von $k^H/k^D = 10$ annehmen.

Eine Anwendung dieser Kriterien auf die kinetischen Daten der beobachteten HH- und DD-Species zeigt, daß auch im Bereich hoher Temperaturen der Tunnel-

effekt eine Rolle beim Reaktionsmechanismus spielen muß.

Dem eindeutigen Beweis für das Auftreten des Tunnel-effekts liefert die Beobachtung der temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_o^{HH} der Protonenwanderung der HH-Species bei tiefer Temperatur.

Eine solche temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante wurde für Elektronen⁸² schon beobachtet, ist für Protonenreaktionen jedoch bisher unbekannt.

Die meisten bisherigen theoretischen Untersuchungen zur quantitativen Behandlung des Tunnelleffekts in chemischen Reaktionen beruhen auf den Arbeiten von Bell⁷⁷.

Sie gehen in eindimensionaler Näherung davon aus, daß die Teilchen mit einer durch die Boltzmann-Verteilung gegebenen Energieverteilung auf die Reaktionsbarriere auftreffen.

Auf Grund der einfachen mathematischen Behandlung wurde für die Barriereform entweder eine Parabel oder eine Eckart-Barriere⁸³ angenommen, welche qualitativ die Verhältnisse richtig beschreibt und eine quantitative Behandlung erlaubt.

Modellrechnungen, die im Rahmen dieser Arbeit unter den angegebenen Voraussetzungen durchgeführt wurden, zeigten, daß ein solcher Ansatz den Verlauf der Arrheniuskurve der HH-Species nicht zu beschreiben vermag.

Die beobachtete Änderung der Steigung der Arrheniuskurve von 43.4 kJ/Mol innerhalb einer Einheit von $10^{-3}/T$ läßt sich mit einem solchen Ansatz mit

Hilfe eines Satzes physikalisch sinnvoller Parameter nicht wiedergeben^{84,85}. Die beobachtete Änderung der Aktivierungsenergie beträgt ca. $1000 \text{ J Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und ist weit größer als die für chemische Reaktionen bisher beschriebenen Werte.

Das Versagen dieses Ansatzes ist eine unmittelbare Folge der Annahme eines Kontinuums der Energieverteilung der Teilchen, welche auf die Barriere auftreffen.

Diese Annahme ist für Reaktionen, in denen die Reaktanden nur im Übergangszustand aneinander gebunden sind und sich mehr oder weniger frei gegeneinander bewegen können, durchaus sinnvoll. Sie ist jedoch zur Beschreibung des vorliegenden Systems fraglich, da hier sämtliche an der Reaktion beteiligten Teilchen quantisierte Energien besitzen.

Zur Beschreibung des Verlaufs der Arrheniuskurven der untersuchten Porphine ist daher ein Ansatz vonnöten, der diesem Umstand Rechnung trägt.

Grundlage dieses Ansatzes war das von Zimmermann und Brickmann³⁸⁻⁴¹ entwickelte Modell für Protonenumlagerungsreaktionen im Doppelminimumpotential mit diskreten Energiezuständen beiderseits der Potentialbarriere.

Auf Grund der vorliegenden Symmetrie des TPP-Moleküls läßt sich das System in eindimensionaler quasiklassischer Näherung nach dem WKB-Verfahren auf die Bewegung eines Teilchens im Doppelminimumpotential zurückführen.

Für die Behandlung dieses Problems werden in der Literatur verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Untersucht wurden in dieser Arbeit das Transmissions(TR)-

Verfahren und das energy-splitting(ES)-Verfahren. Da das periodic-orbit-Verfahren nach Miller⁸⁶ quantitativ die gleichen Ergebnisse liefert wie das ES-Verfahren, wurde auf eine Berechnung nach dieser Methode verzichtet.

Im folgenden sollen beide Methoden vorgestellt und ihre Anwendbarkeit auf das Porphinsystem diskutiert werden.

4.1. Berechnung des Tunneleffekts nach dem Transmissions-Verfahren

Das TR-Verfahren geht davon aus, daß das Teilchen im Bereich, in dem seine Energie einen größeren Betrag hat als das Potential, in dem es sich bewegt, mit einer Frequenz ν_0 oszilliert.

Die Tunnelrate wird beschrieben als Produkt dieser Oszillationsfrequenz mit der Tunnelwahrscheinlichkeit D_ν , auch Gamov-Faktor⁸⁷ oder Transmissionsfunktion genannt, mit der das Teilchen durch den Potentialwall tritt:

$$k_t = \nu_0 D_\nu \quad (15)$$

Berechnet man den Gamov-Faktor in quasiklassischer

Näherung nach der Methode von Wentzel, Kramers und Brillouin^{87,88} (WKB), so ergibt sich

$$D_v = \exp \left(- \frac{4\pi}{h} \int_{\text{Barrierenbereich}} \sqrt{2\mu(V(\xi) - E_v)} d\xi \right) \quad (16)$$

wobei die Integration über den Bereich $V(\xi) > E_v$ erfolgt. $V(\xi)$ ist das Potential entlang der Reaktionskoordinate, ξ , E_v die Energie des Teilchens, μ die reduzierte Masse und h die Planck'sche Konstante.

4.2. Berechnung des Tunneleffekts nach dem ES-Verfahren

Die Ursprünge des ES-Verfahrens liegen in dem Werk von Hund⁸⁹. Es geht davon aus, daß einem Teilchen in einem symmetrischen Doppelminimumpotential beiderseits der Potentialbarriere Zustände entarteter Energie zuzuordnen sind. Diese Entartung wird durch den Tunnel-effekt aufgehoben. Die Wellenfunktion des Teilchens wird dann durch eine symmetrische und eine asymmetrische Linearkombination der Eigenfunktionen in jeweils einer Potentialmulde beschrieben.

Wie in Abb. 17 gezeigt ist, resultiert dann für jeden

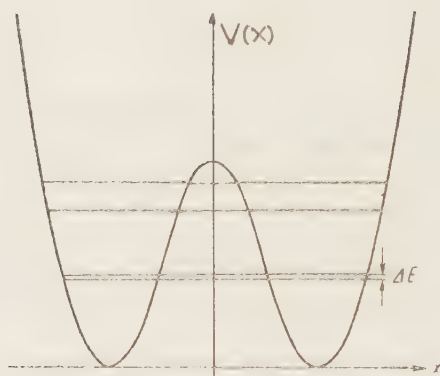


Abb.17 Schematische Darstellung der Aufspaltung der Energieterme im symmetrischen Doppelminimumpotential auf Grund des Tunneleffekts.

Schwingungszustand eine Termaufspaltung ΔE .

Dieser Aufspaltung ist eine Tunnelfrequenz $\nu = \Delta E/h$ zuzuordnen, die angibt, wie oft ein Teilchen in eine Potentialmulde zurückkehrt. Die Geschwindigkeitskonstante k , mit der das Teilchen eine Potentialmulde verläßt, errechnet sich dann als das Doppelte dieser Tunnelfrequenz

$$k_t^{ES} = 2 \Delta E/h \quad (17)$$

ΔE läßt sich in WKB-Näherung bestimmen^{38,90} und es ergibt sich

$$\Delta E = V_0 h / \pi \exp \left[- \frac{2\pi}{h} \int \sqrt{2\mu(V(\xi) - E_V)} d\xi \right] \quad (16)$$

wobei die Integration über den Bereich $V(\xi) > E$ durchgeführt wird.

Aus (16)-(18) folgt dann entsprechend der Herleitung von Zimmermann und Brickmann³⁸

$$k_t^{ES} = \frac{2V_0}{\pi} D^{1/2} . \quad (19)$$

Diese Autoren haben zuerst auf den grundlegenden Unterschied zwischen dem TR- und dem ES-Verfahren hingewiesen, der sich im Vergleich von (15) mit (19) manifestiert.

Der Fall des Tunnelns im asymmetrischen Doppelminimumpotential ist insofern wesentlich komplizierter, als hier auf Grund der Ungleichheit der Energiezustände beiderseits der Potentialmulde der Energieerhaltungssatz beim Tunneln durch die Potentialbarriere nicht erfüllt ist.

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung liefert dann in WKB-Näherung immer noch die Term aufspaltungen ΔE , die Zuordnung von Geschwindigkeitskonstanten ist jedoch insofern schwierig, als die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung im allgemeinen Fall keine periodische Tunnelbewegung ergibt.

In der Literatur werden mehrere Lösungsansätze diskutiert, die das Verhalten eines solchen Systems

sowohl für den Fall einer Wechselwirkung mit der Umgebung als auch für den adiabatischen Fall eines Systems ohne Energieaustausch nach außen beschreiben^{38-40, 91-99}.

Qualitativ ergeben alle diese Untersuchungen eine drastische Verringerung der Tunnelrate bei geringfügigen Störungen der Symmetrie des Potentials.

4.3. Vergleich von TR- und ES-Methode

Beide Methoden wurden in der Literatur zur Erklärung einer Vielzahl von Reaktionen mit großem Erfolg herangezogen.

Der Bell'sche Absatz⁷⁷ etwa beruht auf der TR-Methode, wobei, wie schon angedeutet wurde, der Energie der Teilchen nicht ein diskreter Wert zugeordnet wurde, sondern eine Energieverteilung gemäß der Boltzmann-Verteilung.

Die oben bereits zitierten Review-Artikel^{34, 76-82} geben einen guten Überblick über die Anwendung der TR-Methode, die von der H-Diffusion in Metallen^{100, 101} bis zur Bewegung so schwerer Partikel wie Kohlenmonoxid in Carboxy-Häm-Protein bei tiefer Temperatur^{102, 103} reicht.

Die ES-Methode sagt, wie ein Vergleich von Gleichung (15) und (19) zeigt, wesentlich größere Tunnelraten als die TR-Methode voraus, wie zuerst von Zimmermann und Brickmann³⁸⁻⁴⁰ sowie anderen^{91, 100, 101} gezeigt wurde, da D_v im allgemeinen sehr viel kleiner als 1 ist.

Dieser Unterschied rührt vom Resonanztunneleffekt her, welches von der TR-Methode nicht berücksichtigt wird, wie anhand des Miller'schen Ansatzes⁸⁶ besonders deutlich gezeigt werden kann.

Die ES-Methode setzt ein Potential mit beiderseits der Potentialbarriere quantisierten Zuständen voraus und ist daher vor allem zur Erklärung intramolekularer Reaktionen^{41,81,99,104} verwendet worden.

Beispiele sind die Ammoniakinversion^{105,106} oder die Rotation von Methylgruppen¹⁰⁷.

4.4. Formulierung des Ansatzes für das Porphinsystem

Zur quantitativen Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten k_t gemäß Gleichung (15) oder (19) ist es, wie Gleichung (16) zeigt, nötig, eine Aussage über die Form des Potentials, die Energie des Teilchens sowie über die Reaktionskoordinate zu machen.

In der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Modelle durchgerechnet und ihre Ergebnisse verglichen. Die untersuchten Modelle werden im folgenden vorgestellt.

4.4.1. Potentialformen

Abb.18 zeigt die verschiedenen Potentialfunktionen, für die der Tunneleffekt im Porphinsystem berechnet wurde.

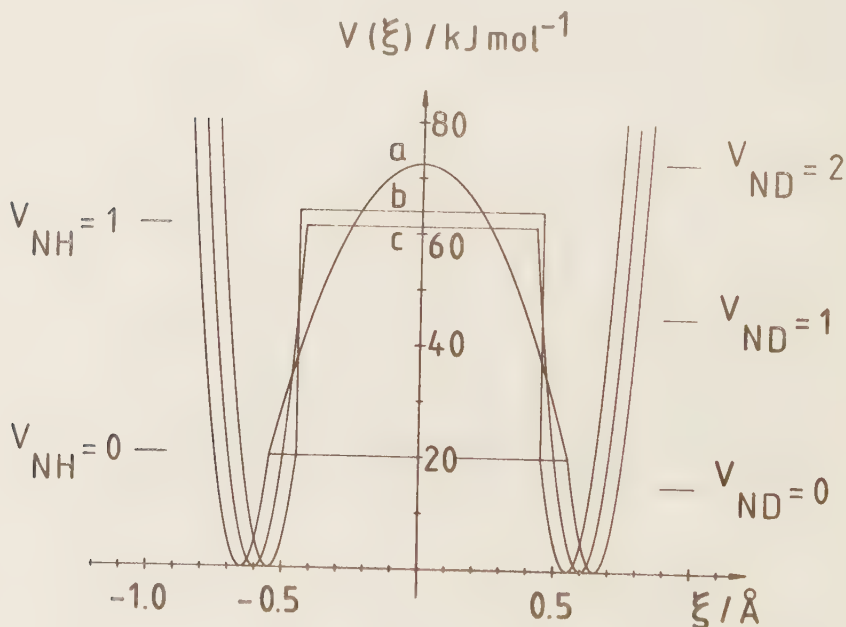


Abb.18 Potentialfunktionen zur Berechnung der intramolekularen Protonenaustauschrate im Porphinsystem. a) Parabolische Barriere, b) Rechteckbarriere, c) Barriere, die von Dennison und Uhlenbeck für das NH_3 -Problem verwendet wurde¹⁰⁵. Die links und rechts eingezeichneten Terme entsprechen den Energien der NH bzw ND-Streckschwingung.

Im Bereich der Potentialminima, deren Koordinaten $\pm \xi_0$ sind, wurde für alle drei untersuchten Potentiale die Form des Potentials des harmonischen Oszillators verwendet:

$$V(\xi) = 2\pi^2 v_0^2 \mu (\xi - \xi_0)^2 \quad (20)$$

Für die Barriereregion wurden drei verschiedene Ansätze gemacht:

- 1) Eine invertierte Parabel (PB)
- 2) Eine Rechteckbarriere (RB)
- 3) Eine Barrier, wie sie von Dennison und Uhlenbeck¹⁰⁵ zur Erklärung der Ammoniak inversion verwendet wurde (DUB).
Die Gleichungen dieser Barrieren sind gegeben durch

$$\text{PB} : V(\xi) = E_d (1 - (\xi/\xi_0)^2) \quad (21)$$

$$\text{RB} : V(\xi) = E_d \quad (22)$$

$$\text{DUB} : V(\xi) = E_d \quad (23)$$

ξ_0' ist der klassische Umkehrpunkt der Nullpunktschwingung und wird durch

$$\xi_0' = \xi_0 - \left(\frac{\hbar}{2\pi v_0 \mu} \right)^{1/2} \quad (24)$$

beschrieben.

ξ_d beschreibt den Punkt, an dem die Teilchen der Energie E_d auf ein durch Gleichung (20) beschriebenes Potential des harmonischen Oszillators auftreffen und

ist gegeben durch

$$\xi_d = \xi_o - \left(\frac{E_d}{2\pi^2 v_o^2 \mu} \right)^{1/2} \quad (25)$$

Die in Abb.18 gezeichneten Potentialkurven wurden dabei so gelegt, daß sich die berechneten Daten leicht miteinander vergleichen lassen und eine Korrelation mit aus anderen Messungen bekannten Parametern festgestellt werden kann (siehe unten).

Die Transmissionsfunktion D_v für PB und RB läßt sich leicht aus Gleichung (16) herleiten. Es ergibt sich

$$D_v(PB) = \exp \left\{ - \frac{2\pi^2}{h} \xi_o' (E_d - E_v) \frac{2\mu}{E_d} \right\}^{1/2} \quad (26)$$

und

$$D_v(RB) = \exp \left\{ - \frac{8\pi}{h} \xi_o' (2\mu(E_d - E_v))^{1/2} \right\} \quad (27)$$

Die Transmissionsfunktion für DUB läßt sich aus den von Dennison und Uhlenbeck angegebenen Gleichungen herleiten und ergibt sich zu

$$D_v(\text{DUB}) = \left[\frac{\alpha + (\alpha^2 - 2v - 1)^{1/2}}{2v + 1} \right]^{2v+1} \times \exp\{-(2x_0 - \alpha)(\alpha^2 - 2v - 1)^{1/2}\}, \quad (28a)$$

wobei

$$x_0 = \left(\frac{4\pi^2 V_0 M}{h} \right)^{1/2} \xi_0 \quad (28b)$$

und

$$\alpha = \left(\frac{2E_d}{hV_0} \right)^{1/2} \quad (28c)$$

ist.

v ist ein Parameter, welcher den Gamov-Faktor für das Tunneln aus dem n -ten angeregten Zustand durch die Potentialbarriere angibt.

Der Maximalwert von v ist durch α , das Verhältnis der Energie der Potentialbarrierenhöhe zur Energie der Nullpunktschwingung, bestimmt.

Gleichung (14a) zeigt, daß der Gamov-Faktor für

$$(\alpha^2 - 2v - 1) < 0$$

keine reale Lösung hat. Wie man leicht sieht, tritt dieser Fall dann ein, wenn die Energie des Zustandes, aus dem das Teilchen tunnelt, über der Energie der Potentialbarriere liegt.

4.4.2. Reaktionskoordinate und reduzierte Masse

Eine Betrachtung der Gleichungen (26) bis (28) zeigt, daß die Transmissionsfunktion eine Funktion von $\xi_0 \sqrt{\mu}$ ist. Die auf Grund dieser Gleichung berechneten Geschwindigkeitskonstanten hängen dann ebenfalls vom Produkt $\xi_0 \sqrt{\mu}$ ab, eine Aussage über die effektive Masse kann daher nur im Falle bekannten ξ_0 gemacht werden und umgekehrt.

Die kristallographischen Daten¹⁰⁻¹² zeigen, daß das Porphingerüst eine D_{4h} -Symmetrie besitzt. Kleine Abweichungen zwischen 0.01 Å und 0.03 Å der Atomlagen von dieser Symmetrie dürften auf Kristallfeldeffekte zurückzuführen sein.

Bei der Protonenwanderung findet daher keine Umlagerung des Porphingerüsts statt, eine Kopplung der Protonenbewegung an Schwingungen der Atome des Porphingerüsts kann ebenfalls auf Grund des großen Isotopeneffekts der Reaktion sowie des IR-Spektrums ausgeschlossen werden.

Daher ist die Masse der Protonen- bzw Deuteronenbewegung gleich der Masse der Protonen bzw Deuteronen selbst zu setzen.

Für den Fall der Protonenwanderung der HH- und DD-Species, für die $m_1 = m_2 = m$ ist, läßt sich dann der Hamilton-Operator des Zwei-Teilchen Problems darstellen als

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) + V(r_1, r_2). \quad (29)$$

r_i bedeutet die Auslenkung des i -ten Wasserstoffatoms aus der Gleichgewichtslage $r = 0$ oder $r = \Delta r$, wobei Δr die Entfernung ist, über die die Atome transportiert werden.

Die Reaktionskoordinate ξ und die dazu senkrechte Koordinate η hängen nur von r_1 und r_2 ab, nicht jedoch von der reduzierten Masse der Bewegung

$$\xi = f(r_1, r_2) \quad \text{und} \quad \eta = g(r_1, r_2).$$

Abb. 19 zeigt einige Beispiele für die Reaktionskoordinate

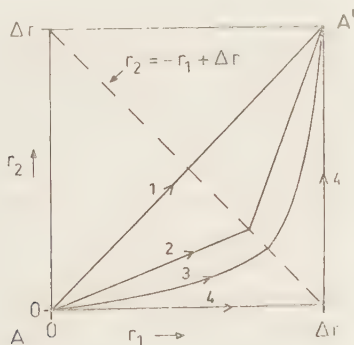


Abb. 19 Reaktionskoordinate für verschiedene Reaktionswege als Funktion der Abstände r_1 und r_2 der einzelnen Atome von ihren jeweiligen Gleichgewichtslagen. A bezeichnet den Ausgangszustand, A' den Endpunkt der Bewegung.

Die mit 1,2 und 4 bezeichneten Reaktionswege lassen sich als Linearkombination von r_1 und r_2 darstellen, für die der allgemeine Ansatz

$$\xi = \frac{r_1 + br_2}{(1 + b^2)^{1/2}} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{br_1 - r_2}{(1 + b^2)^{1/2}} \quad (30)$$

gilt.

Für die synchrone Bewegung (Reaktionsweg 1) wird $b=1$, für eine völlig asynchrone Bewegung (Reaktionsweg 4) gilt $b = 0$. Die totale Länge des Reaktionswegs, $2\xi_0$, wird dann bestimmt als

$$2\xi = 2\Delta r \frac{(1 + b^2)^{1/2}}{1 + b} \quad (31)$$

Da der wirkliche Reaktionsweg nicht bekannt ist, ist es sinnvoll, eine Definition von Schowen et al.¹⁰⁸ anzuwenden, welche den Grad der Kopplung ω zwischen der Bewegung der beiden Atome angibt:

$$\omega = \frac{(2 - L)}{2 - \sqrt{2}} \quad .$$

L ist die dimensionslose, normalisierte Länge des Reaktionswegs:

$$L = \frac{2\xi_0}{\Delta r} \quad .$$

Daraus folgt

$$2\xi_0 = 2 \left[1 - \omega \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) r \right]. \quad (32)$$

Die Längen des Reaktionsweges der synchronen ($\omega = b = 1$) und der asynchronen ($\omega = b = 0$) errechnen sich dann aus Gleichung (31) und (32) zu

$$2\xi_0(s) = \sqrt{2}\Delta r \quad (33)$$

und

$$2\xi_0(as) = 2\Delta r. \quad (34)$$

Setzt man $\xi_0 \approx \xi_0$, so ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung (33) und (34) in Gleichung (26)-(28), daß die synchrone Bewegung zweier Wasserstoffatome über die Entfernung Δr einer Bewegung eines Teilchens der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = 2m^H = m^D$ über dieselbe Entfernung äquivalent ist.

Im Gegensatz dazu entspricht die asynchrone Bewegung der Bewegung eines Teilchens der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = m^H$ über die doppelte Entfernung $2\Delta r$ und die Tunnelwahrscheinlichkeit wird drastisch reduziert.

Für die Berechnung der Tunnelraten der HD-Species ist eine Reduzierung des Problems auf ein Ein-Teilchen-Problem nicht mehr ohne weiteres möglich.

Eine Anwendung von Gleichung (32) ist in diesem Fall nur noch für eine voll konzertierte Bewegung

mit $\omega = 1$ möglich. Dann ist die effektive Masse der Bewegung $\mu = 3/2$ und eine Anwendung der Gleichungen (26)-(28) wird möglich.

4.5. Simulation der Arrheniuskurven

Zur Simulation der Arrheniuskurven mit Hilfe der Gleichungen (15) und (19) muß die rechte Seite der Gleichungen mit einem Faktor 2 multipliziert werden, da die beiden Wasserstoffatome zu beiden benachbarten Stickstoffatomen tunneln können.

Durch Kombination der Gleichungen (15), (19), (26)-(28) und (32) erhält man so die Tunnelraten als Funktion von $k_t = k_t(\Delta r, E_d, E_v, V_0, \omega, \text{Barrierenform und Tunnelmodell})$.

Die Arrheniuskurven erhält man dann als Überlagerung der Produktfunktionen aus den temperaturunabhängigen Tunnelraten k_t und der temperaturabhängigen Funktion $\exp(-E_v/RT)$, welche die Besetzung des jeder Energie zugeordneten Terms nach der Boltzmann-Verteilung wiedergibt.

E_v bestimmt daher die Steigung der Arrheniuskurven und kann den durch non-linear-least-square-fit Verfahren bestimmten experimentellen Kurven direkt entnommen werden.

Wie ein Vergleich der Abbildungen 14-16 zeigt, läßt sich mit Ausnahme des geringen Unterschieds der temperatur-unabhängigen Reaktionsraten k_o^{HH} kein Einfluß des Substituenten auf die Austauschraten der HH-, HD- und DD-Species der drei untersuchten Porphine feststellen.

Die Reaktionsraten aller verschieden substituierten Porphine lassen sich daher durch dasselbe Modell beschreiben.

4.5.1. HH- und DD-Species

E_d und Δr wurden aus den Gleichungen (15), (19), (26)-(28) und (32) aus den experimentellen Werten für k_o^{HH} und k_1^{HH} für die drei untersuchten Barriereformen sowohl nach dem ES- als auch nach dem TR-Verfahren für den voll konzertierten ($w = 1$) und für den unkonzertierten ($w = 0$) Fall berechnet.

Die Auftreffrate der Protonen auf den Potentialwall wurde der NH-stretching Schwingungsfrequenz gleichgesetzt, welche in Übereinstimmung mit dem Literaturwert zu $\nu_{ND} = 2478 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt. Die aus der ES-Methode gewonnenen Werte wurden zur Konstruktion der in Abb. 18 gezeigten Potentialkurven verwendet.

Eine Variation von ν_0 zwischen $\nu_0 = 3600 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_0 = 3000 \text{ cm}^{-1}$ ergab keinen wesentlichen Einfluß auf E_d und Δr .

Daher wurde zur Berechnung der Tunnelraten aller verschieden substituierter Porphine dieselbe Frequenz verwendet und die Unterschiede der jeweiligen NH- bzw ND- stretching Frequenzen vernachlässigt.

Tabelle 6. Berechnete Barrierenhöhen E_d und Längen der Reaktionskoordinaten Δr für synchrones ($\omega = 1$) und asynchrones ($\omega = 0$) Tunneln der Wasserstoffatome sowie Tunnelraten aus dem Grundzustand und ersten angeregten Zustand für die Reaktion der DD-Species, k_{t0}^{DD} und k_{t1}^{DD} . $k_{t1}^{DD}(245)$ ist der berechnete Beitrag der Tunnelrate k_{t1}^{DD} zur beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs}^{DD} bei 245 K.

Barrierentyp	ES-Verfahren			TR-Verfahren		
	PB	RB	DUB	PB	RB	DUB
E_d/kJmol^{-1}	73.6	64.9	61.2	74.4	65.1	62.0
$\Delta r(\omega = 0)/\text{\AA}$	1.30	1.13	1.21	0.71	0.62	0.68
$\Delta r(\omega = 1)/\text{\AA}$	1.84	1.60	1.71	1.00	0.88	0.96
$k_{t0}^{DD}/\text{s}^{-1}$	8×10^{-7}	5×10^{-7}	4×10^{-6}	2×10^{-7}	2×10^{-7}	9×10^{-7}
$k_{t1}^{DD}/\text{s}^{-1}$	1×10^4	7×10^0	4×10^2	5×10^3	6×10^0	4×10^2
$k_{t1}^{DD}(245)/\text{s}^{-1}$	5×10^{-3}	3×10^{-6}	2×10^{-4}	3×10^{-3}	3×10^{-6}	2×10^{-4}

Abb.20 zeigt, wie aus den röntgenographischen Daten eine Aussage über die Transportentfernung der Reaktion gemacht werden kann. Aus den in Ref.26 angegebenen Werten folgt :

$r = 1.66 \pm 0.08 \text{ \AA}$ für Reaktionsweg a

$r = 1.84 \pm 0.08 \text{ \AA}$ für Reaktionsweg b

$r = 2.1 \pm 0.08 \text{ \AA}$ für Reaktionsweg c.

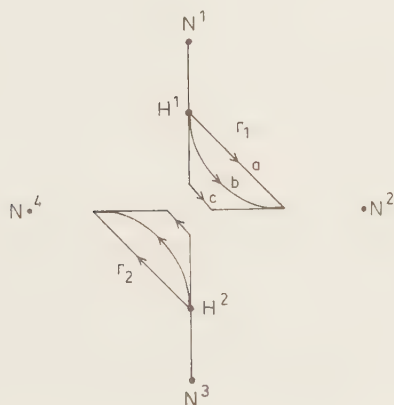


Abb.20 Verschiedene Reaktionswege zur Berechnung der Transportentfernungen Δr aus den röntgenographischen Daten.

Die in Tabelle 6 zusammengestellten Resultate zeigen, daß die Höhe der Potentialbarriere zwar stark von der Potentialform abhängt, nicht jedoch die Transportentfernung Δr .

Ähnliches wurde bereits früher¹⁰⁶ bei der Berechnung der Pyramidenhöhe der NH_3 -Pyramide aus den experimentellen Tunnelaufspaltungen festgestellt.

Ungleich größere Effekte als die Potentialform verursacht die Wahl der Berechnungsmethode. Bei Verwendung der röntgenographischen Daten für die Transportentfernung Δr sind die nach der TR-Methode berechneten Tunnelraten k_{to} mehrere Größenordnungen kleiner als die experimentell bestimmten Tunnelraten. Dies ist eine Folge der Vernachlässigung des Resonanzeffekts, welcher gerade bei symmetrischen Systemen wie dem vorliegenden eine entscheidende Rolle spielt.

So zeigt Porphin, welches in eine n-Oktan Matrix eingeschlossen wurde^{18,19} bei 4.2 K keine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist auf eine Störung der Symmetrie durch das Kristallfeld zurückzuführen und steht in Übereinstimmung mit obigen Ergebnissen.

Der starke Einfluß einer Störung der Symmetrie auf die Tunnelrate wurde bereits von Zimmermann und Brickmann vorausgesagt³⁸⁻⁴¹.

4.5.1.1. Betrachtung der temperaturunabhängigen Tunnelraten k_{O}^{HH} der HH-Species

Eine Änderung von V_0 je nach Substitutionstyp beeinflusst die Tunnelraten aus sämtlichen Zuständen der HH-, HD- und DD-Species jedes der drei untersuchten Porphine gleichmäßig und bewirkt lediglich eine Parallelverschiebung der Arrheniuskurven nach oben oder unten.

Die Annahme einer Änderung der Kooperativität der Protonenbewegung mit dem Substituenten erscheint ebenfalls wenig sinnvoll.

Da die effektive Masse der Protonenbewegung der drei HH-Species gleich groß ist, muß folglich die Änderung der temperaturunabhängigen Tunnelraten $k_{\text{to}}^{\text{HH}}$ entweder auf eine Änderung der Höhe der Potentialbarriere, E_d , oder auf eine Änderung der Transportentfernung Δr zurückzuführen sein.

Abb. 21 zeigt die Abhängigkeit der berechneten Reaktionsraten von E_d und Δr . In Abb. 21a wurde E_d variiert bei Konstanzhaltung sämtlicher anderer Parameter, Abb. 21b zeigt die Änderung der Reaktionsraten mit Δr unter Beibehaltung der übrigen Größen.

Man erkennt, daß eine Änderung von Δr die temperaturunabhängige Geschwindigkeitskonstante wesentlich stärker beeinflusst als die temperaturabhängige Konstante, während der Einfluß der Änderung von E_d keine wesentliche Bevorzugung der einen oder anderen Rate ergibt.

Die gemessenen Differenzen der temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der HH-Bewegung der verschiedenen substituierten Porphine ist daher qualitativ auf eine

Änderung der Transportdistanzen Δr zurückzuführen.

Das verwendete Modell ist allerdings sicher nicht genau genug, um Δr quantitativ genau berechnen zu können.

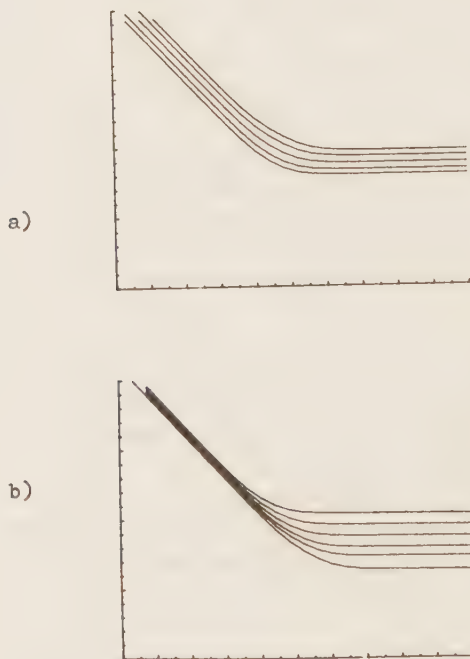


Abb. 21 Änderung der berechneten Reaktionsraten mit
a) E_d , b) Δr bei Beibehaltung sämtlicher anderer Parameter.

4.5.2.HD-Species

Die Arrheniuskurve des Austauschs der HD-Species der drei untersuchten Porphine läßt sich darstellen als Überlagerung zweier Terme, deren Aktivierungsenergien der einfachen respektive doppelten Energie der ND-stretching Schwingung betragen.

Da ein Vergleich der in Tabelle 6 angegebenen Daten für die Transportentfernung Δr mit den aus den röntgenographischen Daten ermittelten Werten für Δr ergab, daß die Bewegung der Protonen konzertiert verläuft und eine Interpretation nach der ES-Methode die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ergibt, wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten des HD-Austauschs nach Gleichung (19), (26)-(28) der oben beschriebene Ansatz einer konzertierten Bewegung mit einer effektiven Masse $3/2$ entlang der Reaktionskoordinate gemacht.

Da die IR-Spektren keinen Hinweis auf eine Ankopplung der NH-stretching Schwingung an die ND-stretching Schwingung ergab, standen sämtliche Terme der in Abb.22 schematisch gezeigten NH- und ND-Schwingungszustände für die Reaktion zur Verfügung, wobei die Lagen der Terme durch die in Kapitel 4.3.1. dargestellten Ergebnisse bestimmt waren.

Die Ergebnisse der Auswertung zeigt Tabelle 7.

Die Simulation der Arrheniuskurven erlaubte keine direkte Aussage darüber, ob für den Term mit der höheren Aktivierungsenergie Tunneln aus dem ersten angeregten Zustand oder aus dem zweiten angeregten

Term der ND-stretching Schwingung verantwortlich zu machen ist.

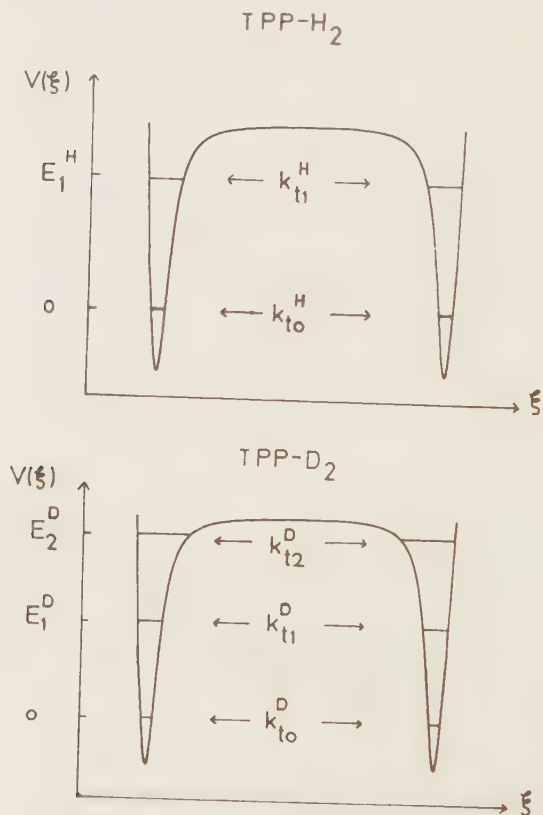


Abb.22 Schematische Darstellung des Termschemas für den Protonenaustausch. Die Terme entsprechen den NH- bzw ND-stretching Schwingungszuständen. Die Term aufspaltung $\Delta E_1 = 2\hbar k_{t1}$ durch den Tunneleffekt wurde wegen der Kleinheit von ΔE_1 hier fortgelassen.

Die in Tabelle 7 dargestellten Resultate zeigen, daß sich die Arrheniuskurven des Austauschprozesses in den HD-Species tatsächlich mit Hilfe der aus der Auswertung der HH- bzw DD-Species gewonnenen Parameter simulieren lassen.

Während Tunneln aus dem ersten angeregten Zustand der ND-stretching Schwingung beim Austausch in den DD-Species auf Grund der großen effektiven Masse der Reaktion nicht beobachtet werden kann, zeigt das Ergebnis der Auswertung der HD-Species, daß wegen der geringeren effektiven Masse dieser Reaktion Tunneln aus dem ersten angeregten Zustand der ND-stretching-schwingung eine wichtige Rolle spielt.

Tabelle 7	PB	DUB
E_d/kJmol^{-1}	72.2	60.1
Δr	1.70	1.76

5. ZUSAMMENFASSUNG

Meso-tetra-phenyl-Porphin, meso-tetra-(4-methyl-phenyl)-Porphin und meso-tetra-(4-cyano-phenyl)-Porphin sowie deren ^{15}N -substituierte Derivate wurden synthetisiert und die Kinetik des Protonenaustauschs der inneren Protonen in diesen Substanzen untersucht.

Die Messung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte in den Lösungsmitteln THF- d_8 , Toluol- d_8 , CDCl_3 und $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$.

Ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Austauschraten wurde nicht festgestellt.

Zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus wurden die Geschwindigkeitskonstanten der undeuterierten (HH-Species), teildeuterierten (HD-Species) und volldeuterierten (DD-Species) Substanzen über einen Temperaturbereich von 162 K bis 328 K gemessen. Die Größe des Temperaturbereichs machte es notwendig, neben der bereits bekannten Linienbreitenkinetik der ^1H -NMR-Signale der β -Pyrrolprotonen andere Verfahren zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten anzuwenden.

Die Messung großer Geschwindigkeitskonstanten erfolgte hauptsächlich durch Linienformanalyse der Signale der inneren Protonen der ^{15}N -Substanzen, außerdem durch Linienformanalyse der ^{13}C -NMR-Signale der α -Kohlenstoffatome sowie durch $T_{1\rho}$ -Messungen. Die Bestimmung kleiner Geschwindigkeitskonstanten gelang mit einer Kombination aus T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen.

Die ^1H -NMR-Signale der inneren Protonen der ^{15}N -substituierten Substanzen zeigten bei hoher Temperatur ein Pentett mit einem Linienabstand, der ein Viertel der Kopplungskonstante der NH-Kopplung beträgt. Dies beweist, daß der Protonenaustausch intramolekular und nicht intermolekular stattfindet.

Für die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten gelten folgende Gleichungen :

$$k^{\text{HH}} = k_{\text{to}}^{\text{HH}} + k_{\text{t1}}^{\text{HH}} \exp(-E_1^{\text{HH}}/RT)$$

$$k^{\text{HD}} = k_{\text{t1}}^{\text{HD}} \exp(-E_1^{\text{HD}}/RT) + k_{\text{t2}}^{\text{HD}} \exp(-E_2^{\text{HD}}/RT)$$

$$k^{\text{DD}} = k_{\text{t1}}^{\text{DD}} \exp(-E_1^{\text{DD}}/RT)$$

deren Parameter experimentell bestimmt wurden und die in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Substanz	$k_0^{\text{HH}}/\text{s}^{-1}$	$\ln k_1^{\text{HH}}$	$\ln k_2^{\text{DD}} = \ln k_2^{\text{HD}}$	$\ln k_1^{\text{HD}}$	$(k_{\text{obs}}^{\text{HH}}/k_{\text{obs}}^{\text{DD}})_{298\text{K}}$ $= (k_{\text{obs}}^{\text{HH}}/k_{\text{obs}}^{\text{DD}})_{298\text{K}}$
TPP	5.0 ± 0.5	26.5 ± 1	29.7 ± 0.7	17.0 ± 1	11.1 ± 3
$(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$	4.0 ± 1	27.2 ± 1	29.7 ± 1.5	17.0 ± 1	9.0 ± 2
$(\text{CN})_4\text{TPP}$	8.0 ± 0.5	28.3 ± 1	28.2 ± 1.5	17.0 ± 1	15.0 ± 5

Substanz	$E_1^{\text{HH}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_2^{\text{DD}} = E_2^{\text{HD}} = 2E_1^{\text{HD}}/\text{kJ mol}^{-1}$
TPP	43.4 ± 1.3	57.3 ± 1.3
$(\text{CH}_3)_4\text{TPP}$	45.8 ± 1.6	58.5 ± 2
$(\text{CN})_4\text{TPP}$	47.9 ± 2.2	55.1 ± 2.2

Ein durch diese Gleichungen beschriebener Verlauf der Arrheniuskurven läßt sich nicht mit Hilfe der Eyring'schen

Theorie des Übergangszustandes erklären.

Es wurde daher ein auf Arbeiten von Zimmermann und Brickmann beruhendes Modell entwickelt, welches als Reaktionsmechanismus Tunneln aus quantisierten Protonen-Vibrationszuständen annimmt.

Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten errechnen sich nach diesem Modell als Produkt eines temperaturunabhängigen Tunnelfaktors k_{ti} mit einem von der Temperatur abhängigen Boltzmannfaktor, der die Besetzung des jeweiligen Zustands i angibt.

Modellrechnungen wurden für ein parabelförmiges, ein rechteckiges sowie ein Potential nach Dennison und Uhlenbeck für den Fall eines synchronen und asynchronen Prozesses durchgeführt.

Die Arrheniuskurven aller drei Species konnten so quantitativ richtig berechnet werden.

Die Arrheniuskurve der HH-Species ergab sich als Summe einer Tunnelrate, die Tunneln aus dem Grundzustand entspricht, und einem Term, dessen Abstand vom Grundzustand der Energie der NH-stretching Schwingung entspricht.

Die Arrheniuskurve der DD-Species läßt sich ausschließlich durch Tunneln aus dem zweiten angeregten Zustand der ND-stretching Schwingung beschreiben.

Der Beitrag durch Tunneln aus dem ersten angeregten Zustand ist wegen der großen Masse der Deuteriumbewegung unmeßbar klein.

Die Geschwindigkeitskonstanten der HD-Bewegung lassen sich durch Überlagerung von Tunnelraten aus dem ersten

und zweiten angeregten Zustand der ND-stretching Schwingung beschreiben, der erste angeregte Zustand ist hier auf Grund der kleineren effektiven Masse der Bewegung relevant.

Die Energien der NH- und ND- stretching Schwingungen wurden IR-spektroskopisch bestimmt. Die entsprechenden Signale zeigen eine geringe Halbwertsbreite. Dies bestätigt die Richtigkeit der Annahme quantisierter Zustände. Eine Kopplung der NH- und ND-Schwingungen miteinander findet IR-spektroskopisch nicht statt.

Ein Vergleich der aus den Modellrechnungen bestimmten Transportentfernungen mit den röntgenographischen Daten legt die Annahme eines konzertierten Mechanismus nahe.

Außerdem wurde gezeigt, daß nur die "energy-splitting" Methode die Geschwindigkeitskonstanten richtig wiederzugeben vermag, da die Bell'sche Transmissionsmethode wegen Vernachlässigung des Resonanzeffektes Geschwindigkeitskonstanten voraussagt, die um mehrere Größenordnungen zu klein sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den Voraussagen von Zimmermann und Brickmann für das Tunneln in symmetrischen Doppelminimumpotentialen.

Das Porphinsystem ist das erste System, dessen Reaktionsmechanismus sich eindeutig nur mit Hilfe eines Vibrationsmodells beschreiben läßt.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- 1 H.H.Limbach, W.Seiffert, J.Amer.Chem.Soc.102,538(1980)
- 2 P.O.Löwdin, Rev.Mod.Phys.35,72(1963)
- 3 E.Ady, J.Brickmann, Chem.Phys.Letters 11,302(1971)
- 4 J.Hine, J.Amer.Chem.Soc.94,5766(1972)
- 5 W.J.Albery in Proton Transfer, ed.E.Caldin und V.Gold (Chapman and Hall, London, 1975), 263
- 6 E.Grunwald, F.Jumper und S.Meiboom, J.Amer.Chem.Soc.85, 522(1963)
- 7 E.Grunwald, S.Meiboom, J.Amer.Chem.Soc.83,2047(1963)
- 8 S.Highsmith, E.Grunwald, J.Phys.Chem.78,2333(1974)
- 9 Y.K.Grishin, O.A.Subbotin, Y.A.Ustynyuk, V.N.Kopranenkov, L.S.Goncharova, E.D.Luk'yanets, J.Struc.Chem.20,297(1979)
- 10 A.Tulinsky, S.J.Silvers, J.Amer.Chem.Soc.89,3331(1967)
- 11 A.Tulinsky, Ann.N.Y.Acad.Sci.206,47(1973)
- 12 M.J.Hamor, T.A.Hamor, S.L.Hoard, J.Amer.Chem.Soc.86,1938(1964)
- 13 L.E.Webb, E.B.Fleischer, J.Chem.Phys.43,3100(1965)
- 14 M.Lutz, Spectr.Letters, 7,133(1974)
- 15 J.Almlöf, Int.J.Quant.Chem.8,915(1974)
- 16 B.Norden, A.Davidson, Chem.Phys.Letters 37,433(1976)
- 17 W.G.van Dorp, M.T.J.Soma, J.H.van der Waals, Chem.Phys. Letters 21,221(1973)
- 18 W.G.van Dorp, M.T.J.Soma, J.A.Kooter, J.H.van der Waals, Mol.Phys.28,1551(1974)
- 19 S.Völker, J.H.van der Waals, Mol.Phys.32,1703(1976)
R.M.Macfarlane, S.Völker, Chem.Phys.Letters 69,151(1980)
- 20 C.B.Storm, Y.Teklu, J.Amer.Chem.Soc.94,53(1972)
- 21 C.B.Storm, Y.Teklu, Ann.N.Y.Acad.Sci.206,631(1973)
- 22 S.Irving, A.Lapidot, J.Chem.Soc.Chem.Comm.184(1977)
- 23 R.J.Abraham, G.E.Hawkes, K.M.Smith, J.C.S.Perkin II, 627(1974)
- 24 R.J.Abraham, G.E.Hawkes, M.F.Hudson, Tetrahedron Letters, 1483(1974)
- 25 R.J.Abraham, G.E.Hawkes, M.F.Hudson, K.M.Smith, J.C.S. Perkin II, 204(1975)

- 26 D.Gust, J.D.Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 99, 3637 (1977)
- 27 H.C.Yeh, M.Sato, I.Morishima, J.Mag.Res. 26, 365 (1977)
- 28 S.S.Eaton, G.R.Eaton, J.Amer.Chem.Soc. 99, 1601 (1977)
- 29 R.J.Abraham, G.E.Hawkes, K.M.Smith, Tetrahedron Letters, 71 (1974)
- 30 F.Hibbert, K.P.P.Hunte, J.C.S.Chem.Comm., 718 (1975)
- 31 F.Hibbert, B.A.Conroy, K.A.Freeman, K.P.P.Hunte, H.J.Robbins, K.D.Somasundaram, J.C.S.Perkin II, 2076 (1977)
- 32 A.Treibs, N.Häberle, Liebigs Ann.Chem. 718, 183 (1968)
- 33 R.P.Bell, J.E.Critchlow, Proc.Roy.Soc.A 325, 35 (1971)
- 34 R.P.Bell, The Proton in Chemistry 2nd ed. (Chapman and Hall, London, 1973)
- 35 S.F.Lincoln, Prog.Reac.Kinetics 9, 1 (1977)
- 36 C.Deverell, P.E.Morgan, J.H.Strange, Mol.Phys. 18, 553 (1975)
- 37 S.Forsen, R.A.Hoffmann, J.Chem.Phys. 39, 2892 (1963)
- 38 J.Brickmann, H.Zimmermann, Ber.Bunsenges. 70, 157 (1966)
ibid. 70, 521 (1966), ibid. 71, 160 (1967), J.Chem.Phys. 50, 1608 (1969)
- 39 J.Brickmann, Z.Naturforsch. Teil A 23, 11 (1968)
- 40 J.Brickmann, Ber.Bunsenges. 74, 331 (1970)
- 41 J.Brickmann in Hydrogen Bonding, ed. P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy (North Holland, Amsterdam, 1976)
- 42 A.D.Adler, F.R.Longoi, J.Org.Chem. 32, 476 (1967)
- 43 S.Forsen, Acta Chim.Scand. 14, 231 (1960)
- 44 F.Bloch, Phys.Rev. 70, 460 (1946)
- 45 T.C.Farrar, E.D.Becker, Pulse and Fourier Transform NMR (Acad.Press, New York, 1971) p.22 und 105
- 46 D.Binkley, R.Dessy, J.Chem.Ed. 56, 149 (1979)
- 47 N.Müller, R.C.Reiter, J.Chem.Phys. 42, 3265 (1965)
- 48 H.M.McConnell, J.Chem.Phys. 28, 430 (1958)
- 49 R.Kubo, Nuovo Cimento, Suppl. 6, 1063 (1957)
- 50 R.A.Sack, Mol.Phys. 1, 163 (1958)
- 51 J.I.Kaplan, J.Chem.Phys. 28, 278 (1958)
- 52 J.I.Kaplan, J.Chem.Phys. 29, 462 (1958)

- 53 S.Alexander, J.Chem.Phys.37,967(1962)
- 54 S.Alexander, J.Chem.Phys.37,974(1962)
- 55 C.S.Johnson, Adv.Mag.Pes.1,33(1969)
- 56 M.M.King, H.J.C.Yeh, G.O.Dudez, Org.Mag.Res.8,208(1976)
- 57 E.Rahkammaa, Mol.Phys.19,727(1976)
- 58 J.M.Briggs, E.Rahkammaa, J.Mag.Res.12,40(1973)
- 59 A.Allerhand, H.S.Gutowski, J.Jonas, R.A.Meinzer, J.Amer.Chem.Soc.88,3105(1966)
- 60 A.G.Redfield, Phys.Rev.98,1787(1955)
- 61 T.K.Leipert, J.H.Noggle, W.J.Freeman, D.L.Dalrymple, J.Mag.Res.19,208(1975)
- 62 J.Hochmann, R.C.Rosanske, J.Mag.Res.33,275(1979)
- 63 J.I.Kaplan, R.E.Carter, J.Mag.Res.33,437(1979)
- 64 I.D.Campbell, C.M.Dobson, J.Mag.Res.29,397(1978)
- 65 F.W.Dahlquist, K.J.Longmuir, R.B.Duvernet, J.Mag.Res., 17,406(1975)
- 66 S.F.Mason, J.Chem.Soc.,976(1958)
- 67 A.Novak, Structure and Bonding 18,177(1973)
- 68 R.C.West, Handbook of Chemistry and Physics(CRC, Cleveland, 1972), f-37
- 69 E.B.Fleischer, Acc.Chem.Res.3,105(1976)
- 70 J.L.Hoard, Science 174,1295(1971)
- 71 R.W.Coading, A.Tulinsky, J.Amer.Chem.Soc.94,4151(1972)
- 72 M.Meot-Ner, A.D.Adler, J.Amer.Chem.Soc.97,5107(1979)
- 73 M.Meot-Ner, A.D.Adler, J.Amer.Chem.Soc.94,4763(1972)
- 74 A.Wolberg, J.Mol.Struct.21,61(1974)
- 75 A.Bar Ilan, J.Manassen, J.Catal.33,68(1974)
- 76 D.J.McLennan, Aust.J.Chem.32,1883(1979)
- 77 R.P.Bell, Chem.Soc.Rev.4,513(1974)
- 78 E.F.Caldin, Chem.Rev.69,135(1969)
- 79 E.S.Lewis in Proton Transfer Reactions(Ed.E.F.Caldin und V.Gold, Chapman and Hall, London, 1975)
- 80 G.Brunton, D.Griller, L.R.C.Barclay, K.U.Ingold, J.Amer.Chem.Soc.98,6803(1976)
- 81 V.I.Goldanskii, Ann.Rev.Phys.Chem.27,85(1976)

- 82 R.DeVault,B.Chance,Biophys.J.6,825(1966)
83 C.Eckart,Phys.Rev.35,1303(1930)
84 P.D.Pacey,J.Chem.Phys.71,2966(1979)
85 M.J.Stern,R.E.Weston,J.Chem.Phys.60,2803(1974)
86 W.Miller,J.Phys.Chem.83,960(1979)
87 G.Gamov,Z.Physik 51,204(1928)
88 R.W.Guerney,E.U.Condon,Phys.Rev.33,127(1929)
89 F.Hund,Z.Physik 43,805(1927)
90 H.Eyring,J.Walter,G.E.Kimball,Quantum Chemistry
(Wiley,New York,1954),S.310
91 M.D.Harmony,Chem.Soc.Rev.1,211(1972)
92 P.H.Cribb,S.Nordholm,N.S.Hush,Chem.Phys.44,315(1979)
93 P.H.Cribb,S.Nordholm,N.S.Hush,Chem.Phys.29,31(1978)
94 P.H.Cribb,S.Nordholm,N.S.Hush,Chem.Phys.29,43(1978)
95 S.Nordholm,S.A.Rice,J.Chem.Phys.61,263(1974)
96 S.Nordholm,S.A.Rice,J.Chem.Phys.62,157(1975)
97 V.I.Goldanskii,Russ.Chem.Rev.44,1019(1975)
98 M.C.Flanigan,J.de la Vega,Chem.Phys.Letters 21,521(1973)
99 M.C.Flanigan,J.de la Vega,J.Chem.Phys.61,1882(1974)
100 J.H.Weiner,J.Chem.Phys.68,2492(1978)
101 J.H.Weiner,J.Chem.Phys.69,4743(1978)
102 N.Alberding,R.H.Austion,S.S.Chan,L.Eisenstein,
J.Chem.Phys.65,4701(1976)
103 L.Eisenstein,Int.J.Quant.Chem.3,21(1976)
104 G.Brunton,J.A.Gray,D.Griller,L.R.C.Barclay,K.U.Ingold,
J.Amer.Chem.Soc.100,4197(1978)
105 D.M.Dennison,G.E.Uhlenbeck,Phys.Rev.41,313(1932)
106 G.Herzberg,Molecular Spectra and Molecular Structure,
Vol.II,IR and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,
(D.Van Nostrand,New York,1966),S.221
107 C.C.Lin,J.D.Swalen,Rev.Mod.Phys.31,841(1959)
108 J.P.Elrod,R.D.Gandour,J.L.Hogg,M.Kise,G.M.Maggiora,
R.L.Schowen,K.S.Venkatashubban,Faraday Symposium
Chem.Soc.10,145(1975)

Anhang A

Tabelle 1 Matrizen zur Berechnung der ^1H -NMR-Spektren der inneren Protonen ^{15}N -substituierter Porphine.

W_0 = Grundhalbwertsbreite in Hz; ν_1 = chemische Verschiebung (1) in Hz; ν_2 = chemische Verschiebung (2) in Hz.

a) Produktfunktionen $|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

b) Produktfunktionen $|\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

c) Produktfunktionen $|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\alpha(4)\rangle$

und $|\beta(1)\beta(2)\beta(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) & 0 \\ 0 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 \\ 4 \end{pmatrix}$$

d) Produktfunktionen $|\alpha(1)\beta(2)\beta(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

e) Produktfunktionen $|\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

Matrizen zur Berechnung der Spektren des $^1H_1 \ ^{15}N_5 \ ^{14}N_1$ Spinsystems

$$V_{A_2} = V_{\mu H} \pm J_{NH}/2 \quad V_3 = V_{NH_1}$$

f) Produktfunktion $|\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_3 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

g) Produktfunktion $|\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_3 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

h) Produktfunktion $|\alpha(1)\alpha(2)\gamma(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_3 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

i) Produktfunktion $|\alpha(1)\gamma(2)\alpha(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_3 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_1 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

j) Produktfunktion $|\beta(1)\beta(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_2 - \nu)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(\nu_3 - \nu)) - k \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{vmatrix}$$

k) Produktfunktion $|a(1)\beta(2)\beta(3)\gamma(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_3 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_4 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

l) Produktfunktion $|a(1)\beta(2)\gamma(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_3 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_4 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

m) Produktfunktionen $|a(1)\gamma(2)\beta(3)\beta(4)\rangle$

A =

P =

$$\begin{pmatrix} -(\pi W_0 - 2\pi i(v_1 - v)) - k & k/2 & 0 & k/2 \\ k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_3 - v)) - k & k/2 & 0 \\ 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_2 - v)) - k & k/2 \\ k/2 & 0 & k/2 & -(\pi W_0 - 2\pi i(v_4 - v)) - k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Abstract

HENNIG, JÜRGEN :

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DES VIBRATIONSTUNNELEFFEKTS
BEI DER INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFFWANDERUNG IN TETRAARYLPORPHINEN

Meso-tetraphenyl-Porphin, meso-tetra-(4-methyl-phenyl)-Porphin und meso-tetra-(4-cyano-phenyl)-Porphin sowie deren ^{15}N -substituierte Derivate wurden nach Literaturverfahren synthetisiert und die Kinetik der intramolekularen Tautomerie dieser Substanzen in den Lösungsmitteln THF- d_8 , Toluol- d_8 , CDCl_3 und $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ untersucht.

Ein Einfluß des Lösungsmittels auf die Austauschraten wurde nicht festgestellt.

Zur Bestimmung des Reaktionsmechanismus wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die undeuterten, teildeuterten und volldeuterten Substanzen über einen Temperaturbereich von 162 K bis 328 K gemessen.

Folgende Methoden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden angewendet :

- 1.) Linienformanalyse der β -Pyrrol Protonensignale des ^1H -NMR-Spektrum
- 2.) Linienformanalyse der α -Pyrrol ^{13}C -NMR-Signale.
- 3.) Linienformanalyse des ^1H -NMR Signals der inneren Protonen der ^{15}N -substituierten Substanzen.
- 4.) Eine Kombination von T_1 - und $T_{1\rho}$ -Messungen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigten, daß der Austausch rein intramolekular erfolgt und daß folgende Gleichungen für die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten gelten :
 $k^{\text{HH}} = k_{\text{to}}^{\text{HH}} + \exp(27.4 - 45.6 \text{ kJmol}^{-1}/\text{RT})$ für die undeuterten Substanzen,
 $k^{\text{DD}} = \exp(29.2 - 57.2 \text{ kJmol}^{-1}/\text{RT})$ für die volldeuterten Substanzen und
 $k^{\text{HD}} = \exp(29.2 - 57.2 \text{ kJmol}^{-1}/\text{RT}) + \exp(17.0 - 28.6 \text{ kJmol}^{-1})$ für diejenigen Species, die ein Proton und ein Deuteron an den inneren Stickstoffatomen enthalten. k_{to} schwankt für die drei Substanzen zwischen 4-8 s^{-1} .

Zur Erklärung dieser Arrheniuskurven wurde ein auf Arbeiten von Zimmermann und Brickmann beruhendes Modell entwickelt, welches als Reaktionsmechanismus Tunneln aus quantisierten Protonenvibrationszuständen in einem symmetrischen Doppelminimumpotential annimmt. Modellrechnungen wurden für verschiedene Potentialformen durchgeführt und die Arrheniuskurven sämtlicher Species quantitativ richtig berechnet.

Die für die Berechnungen benötigten Lagen der Protonenvibrationszustände wurden den IR-Spektren entnommen. Ein Vergleich der aus den Modellrechnungen gewonnenen Transportdistanzen mit den röntgenographischen Daten legt die Annahme eines konzertierten Mechanismus nahe.

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791